



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類は下記の出願書類の謄本に相違ないことを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年3月17日

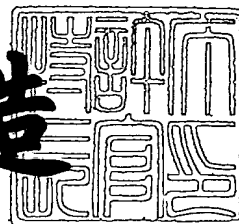
出願番号
Application Number: PCT/JPO0/01678

出願人
Applicant (s): 中村 安成
高橋 徹
綿貫 恒夫
猿渡 紀男
石丸 聖次郎
古瀬 泰幸

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証平 13-500336

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年03月17日（17. 03. 2000）金曜日 16時53分18秒

G970-PCT

0	受理官庁記入欄	
0-1	国際出願番号.	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/RO/101 この特許協力条約に基づく国際出願願書は、 0-4-1 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.90 (updated 08. 03. 2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受理官庁	日本国特許庁 (RO/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	G970-PCT
1	発明の名称	電子写真用トナー及び画像形成方法
11	出願人	出願人である (applicant only)
11-1	この欄に記載した者は	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
11-2	右の指定国についての出願人である。	富士通株式会社 FUJITSU LIMITED 211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
11-4ja	名称	
11-4en	Name	
11-5ja	あて名:	
11-5en	Address:	
11-6	国籍 (国名)	日本国 JP
11-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年03月17日（17. 03. 2000）金曜日 16時53分18秒

III-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-1		出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-1-4ja	氏名 (姓名)	中村 安成
III-1-4en	Name (LAST, First)	NAKAMURA, Yasushige
III-1-5ja	あて名:	211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 富士通株式会社内
III-1-5en	Address:	C/O FUJITSU LIMITED 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-2	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-1		出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-2-2	右の指定国についての出願人である。	米国のみ (US only)
III-2-4ja	氏名 (姓名)	高橋 徹
III-2-4en	Name (LAST, First)	TAKAHASHI, Toru
III-2-5ja	あて名:	211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 富士通株式会社内
III-2-5en	Address:	C/O FUJITSU LIMITED 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2000年03月17日 (17. 03. 2000) 金曜日 16時53分18秒

III-3	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-3-1		米国のみ (US only)
III-3-2	右の指定国についての出願人である。	
III-3-4ja	氏名(姓名)	綿貫 恒夫
III-3-4en	Name (LAST, First)	WATANUKI, Tsuneo
III-3-5ja	あて名:	211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 富士通株式会社内
III-3-5en	Address:	C/O FUJITSU LIMITED 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
III-3-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-3-7	住所(国名)	日本国 JP
III-4	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-4-1		米国のみ (US only)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。	
III-4-4ja	氏名(姓名)	猿渡 紀男
III-4-4en	Name (LAST, First)	SAWATARI, Norio
III-4-5ja	あて名:	211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 富士通株式会社内
III-4-5en	Address:	C/O FUJITSU LIMITED 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
III-4-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-4-7	住所(国名)	日本国 JP

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年03月17日（17. 03. 2000）金曜日 16時53分18秒

III-5 III-5-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-5-2	右の指定国についての出願人である。	
III-5-4ja	氏名(姓名)	石丸 聖次郎
III-5-4en	Name (LAST, First)	ISHIMARU, Seijirou
III-5-5ja	あて名:	211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 富士通株式会社内
III-5-5en	Address:	C/O FUJITSU LIMITED 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
III-5-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-5-7	住所(国名)	日本国 JP
III-6 III-6-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-6-2	右の指定国についての出願人である。	
III-6-4ja	氏名(姓名)	古瀬 泰幸
III-6-4en	Name (LAST, First)	FURUSE, Yasuyuki
III-6-5ja	あて名:	211-8588 日本国 神奈川県 川崎市中原区上小田中 4丁目1番1号 富士通株式会社内
III-6-5en	Address:	C/O FUJITSU LIMITED 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-8588 Japan
III-6-6	国籍(国名)	日本国 JP
III-6-7	住所(国名)	日本国 JP
IV-1 IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。	代理人 (agent)
IV-1-1ja	氏名(姓名)	石田 敬
IV-1-1en	Name (LAST, First)	ISHIDA, Takashi
IV-1-2ja	あて名:	105-8423 日本国 東京都 港区虎ノ門 三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所
IV-1-2en	Address:	A. AOKI, ISHIDA & ASSOCIATES Toranomon 37 Mori Bldg., 5-1, Toranomon 3-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8423 Japan
IV-1-3	電話番号	03-5470-1900
IV-1-4	ファクシミリ番号	03-5470-1911




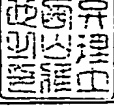
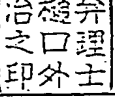
特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年03月17日（17. 03. 2000）金曜日 16時53分18秒

IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)	
IV-2-1ja IV-2-1en	氏名 Name(s)	吉田 維夫; 鶴田 準一; 西山 雅也; 樋口 外治 YOSHIDA, Tsuguo; TSURUTA, Junichi; NISHIYAMA, Masaya; HIGUCHI, Sotoji	
V	国の指定	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国 である他の国	
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)		
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	JP US	
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて 、規則4.9(b)の規定に基づき、 特許協力条約のもとで認められ る他の全ての国の指定を行う。 ただし、V-6欄に示した国の指 定を除く。出願人は、これらの 追加される指定が確認を条件と していること、並びに優先日か ら15月が経過する前にその確認 がなされない指定は、この期間 の経過時に、出願人によって取 り下げられたものとみなされる ことを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国際出願に基づく優先権 主張	1999年07月15日 (15. 07. 1999) PCT/JP99/03822 日本国 JP	
VI-1-1	先の出願日		
VI-1-2	先の出願番号		
VI-1-3	受理官庁名	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)		
VIII	照合欄	用紙の枚数	添付された電子データ
VIII-1	願書	6	-
VIII-2	明細書	62	-
VIII-3	請求の範囲	8	-
VIII-4	要約	1	fj_g970.txt
VIII-5	図面	1	-
VIII-7	合計	78	
VIII-8	添付書類	添付	添付された電子データ
VIII-8	手数料計算用紙	✓	-
VIII-9	別個の記名押印された委任状	✓	-
VIII-10	包括委任状の写し	✓	-
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク
VIII-17	その他	納付する手数料に相当す る特許印紙を貼付した書 面	-
VIII-18	要約書とともに提示する図の 番号		
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)	

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2000年03月17日（17. 03. 2000）金曜日 16時53分18秒

TX-1	提出者の記名押印		
IX-1-1	氏名(姓名)	石田 敬	
TX-2	提出者の記名押印		
IX-2-1	氏名(姓名)	吉田 維夫	
TX-3	提出者の記名押印		
IX-3-1	氏名(姓名)	鶴田 準一	
TX-4	提出者の記名押印		
IX-4-1	氏名(姓名)	西山 雅也	
TX-5	提出者の記名押印		
IX-5-1	氏名(姓名)	樋口 外治	

受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

PCT手数料計算用紙(願書付属書)

原本(出願用) - 印刷日時 2000年03月17日 (17. 03. 2000) 金曜日 16時53分18秒

[この用紙は、国際出願の一部を構成せず、国際出願の用紙の枚数に算入しない]

0	受理官庁記入欄		
0-1	国際出願番号.		
0-2	受理官庁の日付印		
0-4	様式-PCT/R0/101 (付属書)		
0-4-1	このPCT手数料計算用紙は、 右記によって作成された。		PCT-EASY Version 2. 90 (updated 08. 03. 2000)
0-9	出願人又は代理人の書類記号		G970-PCT
2	出願人		富士通株式会社
12	所定の手数料の計算	金額/係数	小計 (JPY)
12-1	送付手数料 T	⇒	18, 000
12-2	調査手数料 S	⇒	77, 000
12-3	国際手数料 基本手数料 (最初の30枚まで) b1	46, 000	
12-4	30枚を越える用紙の枚数	48	
12-5	用紙1枚の手数料 (X)	1, 100	
12-6	合計の手数料 b2	52, 800	
12-7	b1 + b2 = B	98, 800	
12-8	指定手数料 国際出願に含まれる指定国 数	3	
12-9	Number of designation fees payable (maximum 8)	3	
12-10	1指定当たりの手数料 (X)	9, 900	
12-11	合計の指定手数料 D	29, 700	
12-12	PCT-EASYによる料金の 減額 R	-14, 200	
12-13	国際手数料の合計 (B+D-R) I	⇒	114, 300
12-17	納付すべき手数料の合計 (T+S+I+P)	⇒	209, 300
12-19	支払方法	送付手数料: 特許印紙 調査手数料: 特許印紙 国際手数料: 銀行口座への振込み 優先権証明書請求手数料:	

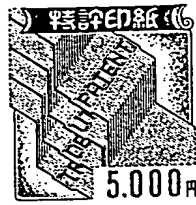
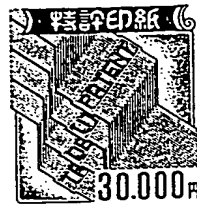
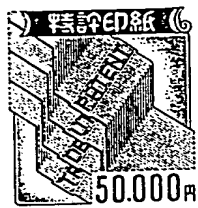
EASYによるチェック結果と出願人による言及

13-1-1	出願人による言及 注釈	井理士 (7 7 5 1) 石田敬 井理士 (8 6 2 7) 吉田維夫 井理士 (9 2 6 2) 鶴田準一 井理士 (8 2 8 9) 西山雅也 井理士 (8 1 3 3) 樋口外治
--------	----------------	---

PCT手数料計算用紙(願書付属書)

原本(出願用) - 印刷日時 2000年03月17日 (17. 03. 2000) 金曜日 16時53分18秒

13-2-2	EASYによるチェック結果 指定国	Green? より多くの指定が可能です。(以下の国が指定からはずされています: AP:(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); EA:(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); OA:(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG); AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, LI, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW) 確認してください。
13-2-3	EASYによるチェック結果 氏名(名称)	Green? 出願人 1: 電話番号が記入されていません。
		Green? 出願人 1: ファクシミリ番号が記入されていません。
13-2-6	EASYによるチェック結果 内訳	Green? 要約書とともに提示する図の番号が示されていません。
		Green? 優先権の主張 1: 優先権証明書が添付されていません。(優先権主張日から16ヶ月以内に提出しなければなりません。)
		Green? 添付書類"包括委任状の写し"の包括委任状番号が記入されていません。
13-2-7	EASYによるチェック結果 手数料	Green? 使用されている料金表が最新のものであるかどうか、確認してください。
13-2-9	EASYによるチェック結果 注釈	Yellow! 願書に表示しなければならない通常の項目はすべて他のPCT-EASYの機能で入力することができます。言及を用いた表示の有効性について確認してください。
13-2-10	EASYによるチェック結果 受理官庁/国際事務局記入欄	Green? この願書を作成したPCT-EASYは英語版ないし西欧言語版以外のWindows上で動作しています。ASCII文字以外の文字について、願書と電子データを注意して比較してください。



送付手数料・調査手数料

95,000円

包 括 委 任 状

1999年 5月13日

私儀	弁理士	青 木	朗
	弁理士	宇 井	正 一
	弁理士	石 田	敬
	弁理士	西 山	雅 也
	弁理士	樋 口	外 治
	弁理士	戸 田	利 雄
	弁理士	土 屋	繁
	弁理士	吉 田	維 夫
	弁理士	鶴 田	準 一

氏を代理人と定めて下記の権限を委任します。

1. 特許協力条約に基づくすべての国際出願に関する一切の件
2. 上記出願又は指定国の指定を取り下げる件
3. 上記出願に対する国際予備審査の請求に関する一切の件並びに
選択国の選択を取り下げる件

あて名 〒211-8588

日本国神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

名 称 富 士 通 株 式 会 社

代表取締役社長 秋 草 直 之



委 任 状

1999年11月19日

私儀 弁理士石田敬氏、同吉田維夫氏、同鶴田準一氏、同西山雅也氏、同樋口外治氏を代理人と定めて下記の権限を委任します。

1. 特許協力条約に基づく国際出願
「電子写真用トナー及び画像形成方法」
に関する一切の件
2. 上記出願又は指定国の指定を取下げる件
3. 上記出願に対する国際予備審査の請求に関する一切の件
並びに選択国の選択を取下げる件

住所 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

富士通株式会社内

氏名 中 村 安 成



住所 同 所

氏名 高 橋 徹



住所 同 所

氏名 綿 貫 恒 夫



住所 同 所

氏名 猿 渡 紀 男



住所 同 所

氏名 石 丸 聖次郎



住所 同 所

氏名 古 瀬 泰 幸



明 細 書

電子写真用トナー及び画像形成方法

技術分野

本発明は電子写真用トナーに関し、さらに詳しく述べると、電子写真方式を利用した各種のイメージング装置、例えば電子写真複写機、電子写真プリンタ、静電印刷機などにおいて現像剤として有利に使用することができる、特にフラッシュ定着方式に好適な電子写真用トナーに関する。本発明は、また、このようなトナーを使用した画像形成方法に関する。

背景技術

周知の通り、複写機、プリンタ、印刷機などで広く普及している電子写真方式は、一般的には、次のような一連の工程からなる。

- (1) 感光体の帯電、
- (2) 感光体の露光（潜像形成）、
- (3) トナーによる潜像の現像（トナー像の形成）、
- (4) トナー像の記録媒体への転写、及び
- (5) 転写されたトナー像の定着。

最終の定着工程（5）では、加熱ローラでトナーに圧力を加えながら熔融圧着させるヒートロール定着方式と、フラッシュ光などの光照射によりトナーを熔融定着させるフラッシュ定着方式とが用いられている。

ヒートロール定着方式は、トナーを高温で加圧下に定着させるため、装置を安価に提供できるという利点、また、ロールで押圧するためにトナー定着面が平滑になり、印字濃度を高くできるという利

点を有している。反面、この定着方式では、定着後の記録用紙が高温によりカールをおこし、ロール化してしまうという問題点や、定着ローラがトナーにより汚染されるので、オフセットが発生するという問題点、用紙のロール化があるので高速記録が困難であるという問題点、用紙の定着表面に糊剤がついているシール葉書などの定着が困難であるという問題点などが知られている。

これに対して、フラッシュ定着方式は、光源として使用するフラッシュランプを安価で提供するという課題はあるが、多くの注目すべき利点を備えている。典型的な利点を示すと、下記の通りである。

1) フラッシュ露光によりトナーを溶融させているので、記録用紙などと非接触でトナーを定着させることができ、よって、接触定着時に認められた画像の汚れ（オフセット現象）がなく、解像度の劣化（上下ローラ間の通過に原因する画像の広がり）もない。

2) 接触定着時に見られたような画像の汚れを防止するための設計（例えば、離型剤としてのワックスのトナーに対する添加、離型材としてのシリコンオイルの定着ローラに対する塗布など）を必要としないため、トナー及び定着設備の設計に関する自由度が大きい。

3) 使用する記録用紙の種類（例えば、材質及び厚さ）に関係なく定着が可能である。

4) 定着後の記録用紙のロール化がなく、上述のようにオフセットもないので、高速記録が可能であり、また、例えばシール葉書のような特殊な記録用紙における画像の定着が容易に可能である。

このような利点に鑑みて、フラッシュ定着方式は、通常、業務用の高速プリンタ、高速複写機などにおいて広く使用されている。

フラッシュ定着方式についてさらに説明すると、従来、いろいろ

な種類の電子写真用トナーが特にフラッシュ定着用に設計され、提案されている。例えば、特開平 5 - 1 0 7 8 0 5 号公報（米国特許第 5, 3 3 0, 8 7 0 号明細書に対応）には、分解による臭い、白煙等の発生が少なく、ボイドの生成なしに定着が可能であるフラッシュ定着用電子写真用現像剤組成物が開示されている。この現像剤組成物は、結着樹脂として用いられるポリエステル樹脂が、酸成分中の 8 0 モル%以上がフタル酸系ジカルボン酸からなる酸成分と、アルコール成分中の 8 0 モル%以上がビスフェノール A アルキレンオキサイド付加物からなるアルコール成分から得られたものであることを特徴としている。また、特開平 7 - 7 2 6 5 7 号公報には、フラッシュ定着性、環境安定性、耐ボイド性に優れた画像形成装置用トナーが開示されている。このトナーは、必須構成成分として使用されるポリエステルポリマーの分子量分布が複数の分子量ピークを有していることを特徴としている。同様なトナーは、特開平 8 - 1 2 3 0 7 0 号公報にも開示されている。このフラッシュ定着用トナーは、トナーの必須構成成分として、ポリエステルとポリエーテルを含むかもしくはポリエーテルで変成したポリエステルを含むことを特徴としている。さらに、特開平 8 - 8 7 1 2 8 号公報には、フラッシュ定着性と耐ボイド性を両立し、かつ低定着臭のフラッシュ定着用トナーが開示されている。このトナーは、架橋成分としてトリメリト酸とエピービス型エポキシを併用した架橋型ポリエステル樹脂をトナーバインダとして含み、かつその樹脂の数平均分子量が 2, 0 0 0 ~ 4, 0 0 0 であり、重量平均分子量と数平均分子量の比が 1 0 ~ 2 5 の範囲にあることを特徴としている。

上記からも理解されるように、フラッシュ定着用トナーにおいては、フラッシュ定着性と耐ボイド性を両立し、あわせて定着時に発生する臭いをなくするかもしくは少なくとも低減することが重要で

あるので、従来のトナーでは、これらの課題を解決するため、バイ
ンダ樹脂として使用するポリエステル樹脂の組成の改善を図ってい
る。

フラッシュ定着性の改善のため、クロロホルム不溶分のない低粘
度のポリエステル樹脂からなるトナーを用いることも知られている
。しかし、このようなトナーを使用した場合には、フラッシュ定着
に特有の「ボイド」と呼ばれる印字の白抜け（微細な白色斑点模様
）が発生してしまうという問題がある。また、フラッシュ定着方式
は、フラッシュ露光時、トナー表面の温度を500℃にも高めてし
まうので、トナー中に昇華しやすい低分子量の成分が混入してい
ると、その成分が飛散してプリンタ装置内を汚染したり、付属の脱煙
脱臭フィルタの目詰まりを引き起こすという問題がある。また、従
来のプリンタ装置では、活性炭を主成分とする脱煙脱臭フィルタを
定着部近傍に取り付け、煙の除去を行っているが、現在入手可能な
フィルタの寿命は短く、しばしば新品のフィルタと交換することが
必要である。さらに、フラッシュ定着用トナーでは、現像剤の安
定化や低コスト化の観点から、トナー製造時の粉碎効率の向上や、
特にトナーにキャリアを併用する場合には、そのキャリアへのフィ
ルミングの防止も求められている。実際、キャリアへのトナーのフ
ィルミングを防止できれば、長期にわたって安定な現像剤を提供す
ることができる。

発明の開示

本発明の1つの目的は、したがって、特にフラッシュ定着方式を
採用した電子写真プロセスにおいて使用可能であって、トナーの定
着強度の大幅な向上を実現するとともに、フラッシュ定着に特有の
ボイドの発生や、定着の際の発煙及び悪臭の発生を抑制することが

でき、トナー成分の昇華によるプリンタ装置の汚染や脱煙脱臭フィルタの目詰まりがなく、効率良く安定して製造でき、また、キャリアへのフィルミングがなく、長期にわたって安定な現像剤を提供できるような電子写真用トナーを提供することにある。

本発明のもう 1 つの目的は、上記したような電子写真用トナーの優れた作用効果を十二分に発揮させることのできる画像形成方法を提供することにある。

本発明の上記した目的及びその他の目的は、以下の詳細な説明から容易に理解することができるであろう。

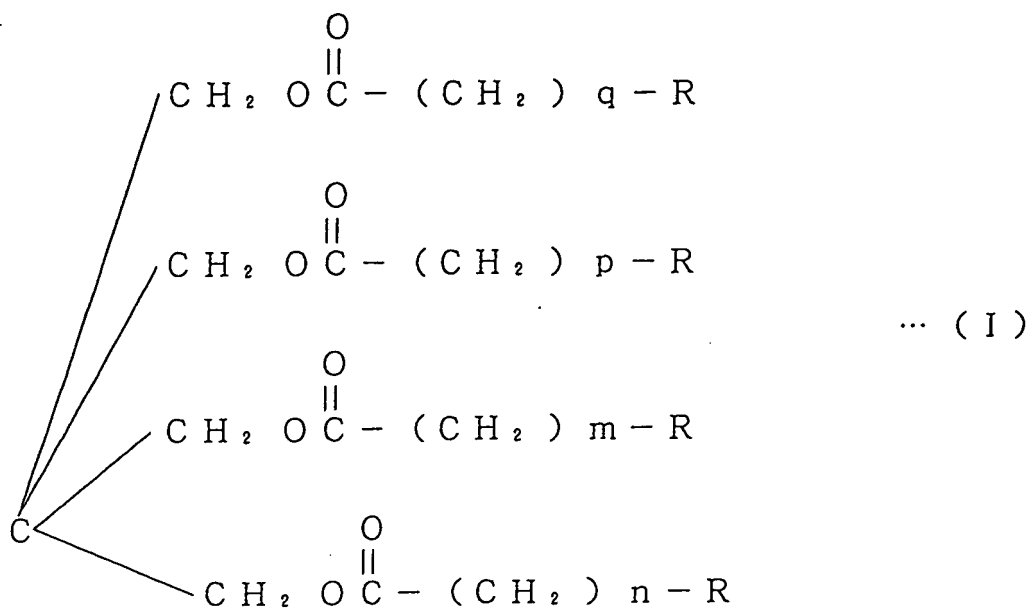
本発明は、その 1 つの面において、転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、

ポリプロピレン樹脂、及び

次式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂：

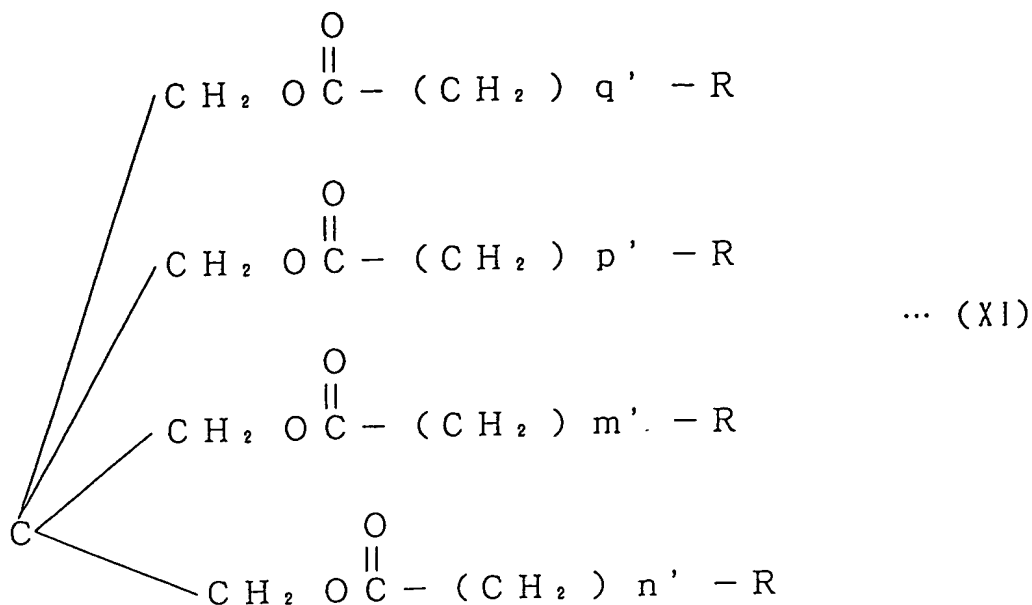


(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、16～22の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているとしてもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を含んでいることを特徴とする電子写真用トナーを提供する。

また、本発明は、そのもう1つの面において、転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、次式(XI)により表されるエステル成分：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、16～30の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、必要に応じて、前式(XI)により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナーを提供する。

さらに、本発明は、そのもう1つの面において、転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、前式(XI)により表されるエステル成分(式中、R、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、前記定義に同じである)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、かつ

前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分(XI)を10

重量%以上の量で含有する樹脂が少なくとも含まれ、そして

前記トナーが、必要に応じて、前式 (XI) により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナーを提供する。

さらにまた、本発明は、そのもう 1 つの面において、画像露光による静電潜像の形成、静電潜像の現像による可視化、可視化された画像の記録媒体への転写及び転写された画像の定着の各工程を含む電子写真法により画像を形成する方法において、

前記静電潜像の現像工程において、本発明による電子写真用トナーを含む現像剤を使用し、かつ

前記現像剤の使用により可視化されたトナー画像を前記記録媒体に転写した後に定着する工程において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用することを特徴とする画像形成方法を提供する。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明で使用される、前式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂の、分子量とイオン化効率の関係をプロットしたグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、フラッシュ定着方式に好適であって、トナーの定着強度を大幅に向上させることができるとともに、フラッシュ定着に特有のボイドの発生を抑え（すなわち、耐ボイド性があり）、トナーの組成に原因した定着時の発煙やそれに伴う悪臭が発生がなく、しかも、トナー成分の昇華による装置の汚染やフィルタの目詰まりがない、従来にはない電子写真用トナーを開発すべく鋭意研究し

た結果、前記したように、

(1) 特定のポリエステル樹脂からなるバインダ樹脂を、ポリプロピレン樹脂及び前式 (I) により表される特定のエステル型構造の樹脂と組み合わせて使用すること、

(2) 特定のエステル成分を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂からなるバインダ樹脂を使用すること

(3) 特定のエステル成分を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂からなるバインダ樹脂を、前記エステル成分を濃縮された量で含有する樹脂と組み合わせて使用すること

が有効であるという知見を得、本発明を完成した。なお、本発明の容易な理解のため、以下、上記 (1) のような構成を有するトナーは、「本発明の第 1 のトナー」と呼び、上記 (2) のような構成を有するトナーは、「本発明の第 2 のトナー」と呼び、そして上記 (3) のような構成を有するトナーは、「本発明の第 3 のトナー」と呼ぶことにする。また、説明の簡略化のため、第 1、第 2 及び第 3 のトナーにおいて共通的な事項は、それが共通することのみを示して、繰り返して説明しないこととする。

本発明による電子写真用トナーは、基本的に、電子写真法において従来より用いられているトナーと同様な組成とすることができる。すなわち、本発明のトナーは、少なくとも、バインダ樹脂と、着色剤とを含むようにして構成される。なお、「エステル型構造の樹脂」とは、それを本願明細書において使用する場合、前式 (I) 又は前式 (XI) の樹脂を指す。また、本発明の第 2 及び第 3 のトナーにおいて、バインダ樹脂として使用されるポリエステル樹脂は、上記したように、エステル成分を含み、クロロホルム不溶分を有する

樹脂であるが、短縮して「エステル成分・クロロホルム不溶分含有樹脂」と呼ぶことにする。

本発明による電子写真用トナー（第1のトナー）において、バインダ樹脂として使用されるポリエステル樹脂は、その構造の少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有することが必須である。これは、トナーの定着時、バインダ樹脂に含まれるクロロホルム不溶分がボイドの形成を効果的に防止できるからである。なお、このクロロホルム不溶分は、ポリエステル樹脂の原料成分に由来している。

他の樹脂成分との関係もあるが、クロロホルム不溶分含有のポリエステル樹脂は、トナー中においていろいろな量で使うことができる。かかるポリエステル樹脂の使用量は、通常、トナーの全量を基準にしたクロロホルム不溶分の量で規定することができる。ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分は、通常、トナーの全量を基準にして3～20重量%の範囲で含まれるのが好ましく、さらに好ましくは3～10重量%の範囲である。このクロロホルム不溶分の含有量が3重量%を下回ると、トナーが低粘度となってボイドが発生しやすくなり、反対に20重量%を上回ると、トナーと記録媒体（例えば、記録用紙）との密着性やトナーどうしの密着性がともに阻害されることとなる。なお、本発明では、トナーの定着強度を特に

（1）トナーと記録用紙の密着性、及び

（2）トナーどうしの密着性

によって評価しており、また、トナーと記録用紙の密着性及びトナーどうしの密着性は、それぞれ、定着画像の粘着テープによる剝離試験及び定着画像の粘着テープによる擦り試験によって測定している。

バインダ樹脂としてのポリエステル樹脂は、その構造の少なくとも

も一部にクロロホルム不溶分を含有するという制限はあるが、その他の点においては汎用のポリエステル樹脂に同じであることができる。適当なクロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂は、例えば、少なくとも、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸又はその混合物を使用し、アルコール成分としてビスフェノール A のエチレン又はプロピレン付加物を使用し、かつ架橋剤成分としてトリメリット酸を使用して、これらのモノマー成分の重合により形成されたポリエステル樹脂である。また、このポリエステル樹脂は、通常、60℃以上のガラス転移温度 (T_g) を有していて、トナーとしたときには58℃以上の T_g を示すものであることが望ましい。これは、トナーの T_g が58℃を下回ると、運送の途中にさらされる高温環境下で固化を生じる可能性があるからである。

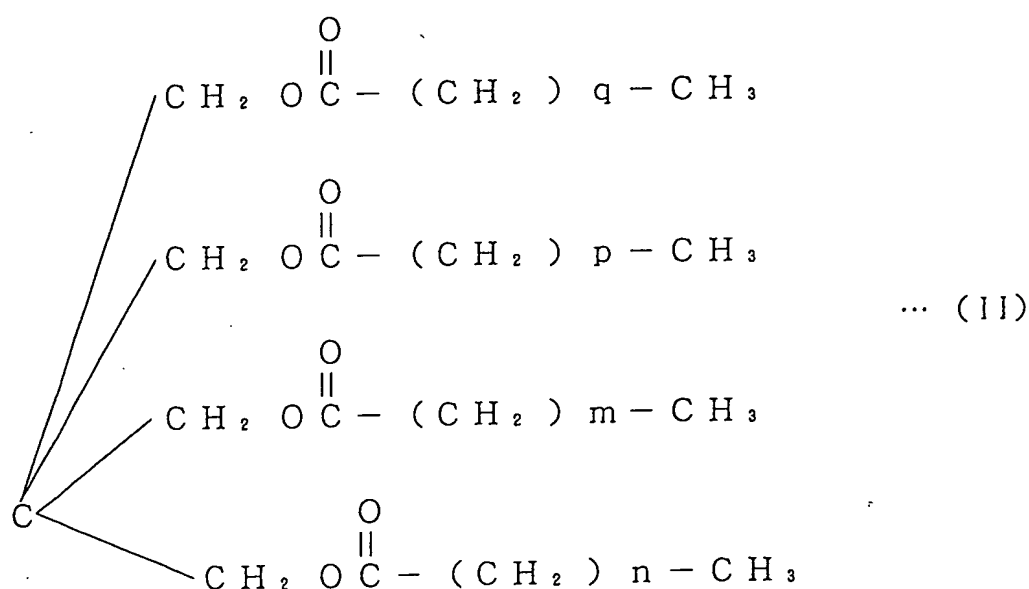
本発明の第1のトナーにおいてバインダ樹脂と一緒に使用されるポリプロピレン樹脂は、本発明の作用効果に対して悪影響を及ぼすことがない限り、特に限定されるものではない。このポリプロピレン樹脂は、通常、5,000以上の数平均分子量を有していることが好ましい。これは、もしもポリプロピレン樹脂の分子量が5,000を下回ると、定着時に容易に昇華してしまうので、フラッシュ定着方式に使用することができないからである。

他の樹脂成分との関係もあるが、ポリプロピレン樹脂は、第1のトナー中においていろいろな量で使うことができるというものの、通常、トナーの全量を基準にして0.1～5重量%の範囲で使うのが好ましく、さらに好ましくは1～3重量%の範囲である。このポリプロピレン樹脂の含有量が0.1重量%を下回ると、耐剝離性やトナー粉碎性の向上を達成することができるが、耐擦り性を向上させることができなくなり、反対に5重量%を上回ると、昇華が顕著となるので、装置の汚染やフィルタの目詰まりといった問

題が引き起こされる。

本発明の第1のトナーにおいてバインダ樹脂及びポリプロピレン樹脂と一緒に使用される前式(I)のエステル型構造の樹脂は、その一般式(I)で規定される範囲内において種々の樹脂を包含する。なかんずく、式中のRがすべて同じでありかつメチル基又はエチル基を表すような樹脂を有利に使用することができる。特に有利に使用することのできるエステル型構造の樹脂は、次式(II)により表されかつその重量

平均分子量が1,350～1,450の範囲にある樹脂である。



上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、前記定義に同じである。このようなエステル型構造の樹脂(II)において、その分子量が1,350を下回ると(すなわち、不純物としての樹脂が含まれると)、フィルタの目詰まりが発生しやすくなる。これは、本発明で使用するエステル型構造の樹脂(I)の場合、不純物による分子量差によってもフィルタの目詰まりを生じる傾向にあるからである。

上記したようなエステル型構造の樹脂(I)は、第1のトナー中

においていろいろな量で使用する事ができるというものの、通常、トナーの全量を基準にして0.5～15重量%の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは1～5重量%の範囲である。このエステル型構造の樹脂（I）の含有量が0.5重量%を下回ると、樹脂そのものには定着性の向上効果があるにもかかわらず、満足し得る定着性の向上を得ることができず、反対に15重量%を上回ると、トナーの粉碎性の低下やフィルタの目詰まりが発生する。

また、エステル型構造の樹脂（I）は、質量分析により分子量分布を測定した場合に、1,200～1,500の分子量を有する樹脂が主成分を構成し、その範囲に1つのピークを有し、かつ1,420～1,430の分子量を有する高分子量の樹脂がイオン化効率で全体の45%以上であり、そして1,350以下の分子量を有する低分子量の樹脂が10%以下であることが望ましい。これは、エステル型構造の樹脂（I）は、不純物に起因して低分子量の樹脂が混入すると、分子量差によってフィルタの目詰まりを起こしやすく、また、分子量で1,350以下の不純物が入ってもフィルタの目詰まりを起こしやすくなるからである。ここで、エステル型構造の樹脂（I）は、ペンタエリスリトールとテトラエルカ酸エステルの反応生成物を主成分としているが、テトラエルカ酸エステルには不純物として炭素（C）原子の多い分子とC原子の少ない分子とが混在しているため、若干の分子量分布をもつものと考察される。

下記の第1表及び添付の第1図は、上記したエステル型構造の樹脂（II）ならびにその他の同様なエステル型構造の樹脂（III）及び樹脂（IV）の分子量分布を質量分析装置（日本電子製、商品名「SX102A」）を使用して、ピーク高の比率から求めた結果をまとめたものである。

第 1 表

分子量 (Mw)	エステル型構造の樹脂		
	(Ⅱ)	(Ⅲ)	(Ⅳ)
1286	0	1	4
1314	0	4	6
1342	4	5	10
1370	10	10	16
1398	14	27	25
1426	60	46	35
1454	10	6	3
1482	2	1	1
計	100	100	100

本発明の第 1 のトナーは、上記したように、クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂及びエステル型構造の樹脂 (Ⅰ) をそれぞれ上記したような量比で含有していることが好ましい。そのように組み合わせた樹脂をトナーに対して添加することによって、上記したようなそれぞれの樹脂成分の作用効果が相乗的に組み合わさることの結果、定着性の向上、ボイドの低減、装置汚染やフィルタの目詰まりの低減、トナー製造の際の粉碎効率の向上などを同時に実現することができる。

本発明の第 1 のトナーは、最終的に得られるトナーの特性（使用時の特性も含む）において優れた作用効果が期待でき、かついかなる悪影響を生じない限りにおいて、上記した 3 種類の樹脂の組み合わせに追加して、任意のバインダ樹脂（汎用のバインダ樹脂）を含んでいてもよい。適当な追加のバインダ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂、シリコーン樹脂、ス

チレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。なお、このような追加のバインダ樹脂の配合量は、その量が多すぎると得られるトナーの本来の特性が悪影響を受けるので、最高でも、バインダ樹脂の全量を基準にして20～30重量%程度であることが好ましい。

さらに、上記したバインダ樹脂との関連において説明すると、本発明の第1のトナーは、通常、それに含まれるバインダ樹脂のガラス転移温度(Tg)が60℃以上であることが好ましく、バインダ樹脂及びその他のトナー成分を配合してトナーとした場合には58℃以上であることが好ましい。これは、トナーのTgが58℃を下回ると、製造後において、例えば運送の途中でさらされる高温の影響で、固化してしまう可能性があるからである。

本発明の第1のトナーにおいてバインダ樹脂中に分散せしめられるべき着色剤は、多くの公知な染料及び顔料を包含し、トナーにおいて所望とされる色調に応じて任意に選択して使用することができる。以下に列挙するものは、本発明の実施において使用するのに好ましい染料及び顔料の一例である。

従来公知の方法、例えばサーマルブラック法、アセチレンブラック法、チャンネルブラック法、ランプブラック法などによって調製することのできる各種のカーボンブラック、例えばランプブラック(C. I. No. 77266)、カーボンブラックの表面を樹脂被覆したグラフト化カーボンブラック、例えば鉄黒等の無機顔料、有彩色の染料又は顔料、例えば、モノアゾ系赤色顔料、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、アントラキノン染料、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩系の染料、モノアゾ系の金属錯

塩染料など。このような染料又は顔料のいくつかの例をカラーインデックス番号を参照して記載すると、次の通りである：アニリンブルー（C. I. No. 50405）、カルコオイルブルー（C. I. No. Azoic Blue 3）、クロムイエロー（C. I. No. 14090）、ウルトラマリーンブルー（C. I. No. 77103）、デュボンオイルレッド（C. I. No. 26105）、キノリンイエロー（C. I. No. 47005）、メチレンブルークロライド（C. I. No. 52015）、フタロシアニンブルー（C. I. No. 74160）、マラカイトグリーンオクサレート（C. I. No. 42000）、ローズベンガル（C. I. No. 45435）。

上記したような染料及び顔料は、単独で使用してもよく、さもなくば、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することができるというものの、通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、トナーの全量を基準にして0.1～20重量%の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.5～10重量%の範囲である。

本発明の第1のトナーは、上記したバインダ樹脂、着色剤などに加えて、各種の添加剤を含んでいてもよい。例えば、本発明のトナーは、そのトナーの流動性の向上などの目的のために、各種の無機の微粒子を外添剤として含んでいてもよい。本発明で外添剤として使用し得る無機の微粒子は、通常、1次粒子径が5 nm～2 μ mの範囲のものであり、さらに好ましくは5～500 nmの範囲のものである。また、この無機の微粒子の表面積は、それをBET法による比表面積で表すと、20～500 m²/gの範囲であるのが好ましい。

本発明の実施において適当な無機の微粒子の例は、以下に列举するものに限定されるわけではないけれども、シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、けい砂、クレー、雲母、けい灰石、けいそう土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化硅素、窒化硅素などを包含する。とりわけ、シリカの微粉末を有利に使用することができる。

上記したような無機の微粒子は、トナーに対していろいろな量で外添して使用することができるというものの、通常、トナーの全量を基準にして0.01~5.0重量%の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは0.01~2.0重量%の範囲である。

また、本発明のトナーでは、必要に応じて、上記した無機の外添剤に加えて、その他の常用の外添剤、例えば、フッ素微粒子等、あるいは樹脂粒子、例えばアクリル微粒子等、も使用してもよい。

さらに、本発明の第1のトナーは、トナーの帯電特性を制御する目的で、この技術分野において常用の電荷制御剤を有していてもよい。適当な電荷制御剤としては、例えば、正帯電トナーにはニグロシン染料、脂肪酸金属塩、第4アンモニウム塩などの電子供与性物質を、負帯電トナーにはアゾ系含金属染料、塩素化パラフィン、塩素化ポリエステルなどの電子受容性物質を、それぞれ挙げることができる。

さらにまた、本発明の電子写真用トナーには、離型剤あるいはオフセット防止剤として、各種の汎用のワックス、例えば低分子量のポリプロピレンあるいはポリエチレンワックス、カルナバワックス、モンタンワックス、アマイドワックスなどを使用することができる。

る。なお、本発明のトナーを特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスに使用する予定であるならば、フラッシュ定着時の昇華によってフィルタの目詰まりが発生するのを回避するため、ポリプロピレンワックスを使用するのが有利である。

以上に記載した第1のトナーの説明をまとめると、本発明の実施において、上記したようなトナー成分は、一般的に、トナーの全量を基準にして、下記の組成比：

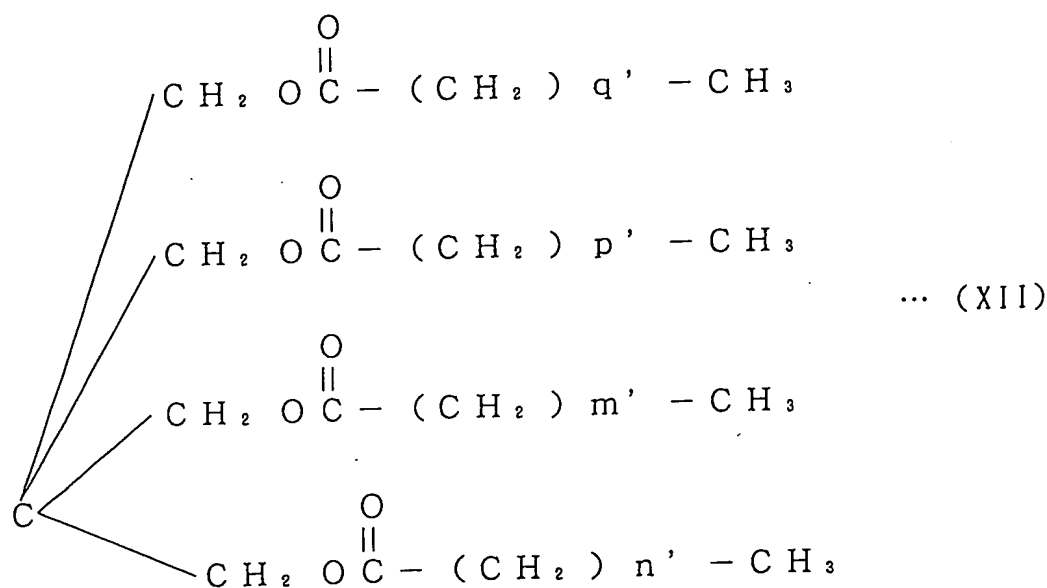
クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂	50～95重量%
ポリプロピレン樹脂	0.1～5重量%
エステル型構造の樹脂	0.5～15重量%
着色剤	0.1～20重量%
電荷制御剤	1～5重量%
ワックス	0～5重量%
外添剤	0～5重量%

で使用することができる。これらのトナー成分は、必要に応じて、上記した範囲よりも多くても、さもなければ少なくともよい。

本発明による電子写真用トナーは、上記した第1のトナーに追加して、第2及び第3のトナーも包含する。本発明の第2及び第3のトナーは、先にすでに説明したように、バインダ樹脂に、前式(XI)により表されるエステル成分を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂を使用している。本発明のこれらのトナーでは、このような特定のエステル成分・クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂をバインダ樹脂の構成員として使用することで、高定着性及び耐ボイド性を両立している。また、このような特定のポリエステル樹脂に追加して、トナー中にポリプロピレン樹脂を含ませることで、トナー製造の際の粉碎性を向上させることができる。また、これらのトナーは、必要に応じてかつ、好ましくは、

前式 (XI) により表される、前式 (I) の樹脂に同様なエステル型構造の樹脂を有する。これらのトナーは、以下の詳細な説明から理解されるように、基本的な組成に関しては第 1 のトナーに同様であるが、バインダ樹脂の組成を異にしており、特に、前式 (XI) のエステル成分を重合反応工程でポリエステル樹脂に添加して、樹脂中に含有させていることを特徴とする。

本発明の第 2 及び第 3 のトナーにおいて、バインダ樹脂として使用されるポリエステル樹脂を構成する前式 (XI) のエステル成分は、前記一般式 (XI) で規定される範囲内において種々のエステル成分を包含することができる。なかんずく、式中の R がすべて同じでありかつメチル基又はエチル基を表すようなエステル成分を有利に使用することができる。特に有利に使用することのできるエステル成分は、次式 (XII) により表されるエステル成分である。

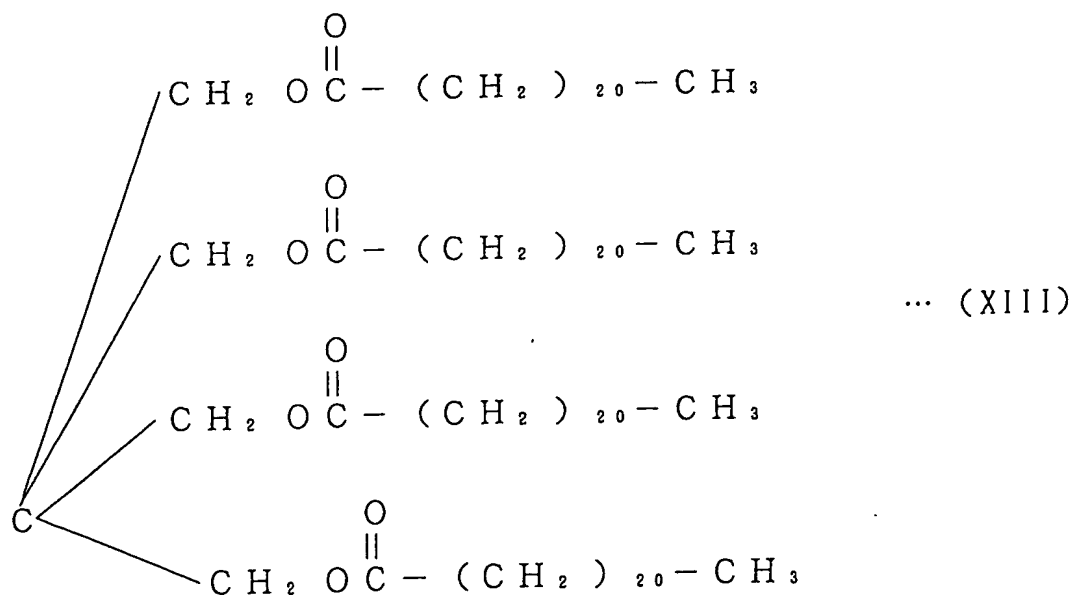


上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、前記定義に同じである。

このようなエステル成分 (XII) は、不純物による分子量差によってもフィルタの目詰まりを起こしやすいので、通常、その重量平

均分子量が1, 200～2, 200の範囲（質量分析による分子量分布による）にあることが好ましい。このエステル成分の分子量が1, 200を下回ると（すなわち、不純物としての樹脂が含まれると）、フィルタの目詰まりが発生しやすくなる。エステル成分中に1, 000以下の分子量を有する不純物が混入した場合には、フィルタの目詰まりがより一層顕著になるであろう。ここで、上述のエステル成分は、ペンタエリスリトールとテトラエルカ酸エステルの反応生成物を主成分としているが、テトラエルカ酸エステルには不純物としての炭素（C）原子の多い分子、少ない分子が混在しているため、若干の分子量分布を有すると理解される。また、かかるエステル成分は、1, 200～2, 200の範囲の分子量分布において少なくとも1つの最大ピークを有しており、そしてその最大ピークのイオン化率が全体の45%以上であることが好ましい。

本発明の第2及び第3のトナーにおいて、とりわけ有利に使用することのできるエステル成分は、次式（XIII）により表されるエステル成分である。



また、本発明で用いられるような特定構造のポリエステル樹脂に

において、その分子中に含まれる前式 (XI) のエステル成分は、ポリエステル樹脂の重合反応工程で導入されたものであることが好ましい。前記エステル成分 (XI) をポリエステル樹脂中に導入する場合、重合反応工程の任意の段階（タイミング）で添加することができ、例えば、重合反応工程の初期のポリエステル樹脂のモノマー添加段階でもよく、重合が盛んに行われている重合途中の段階でもよく、さもないければ、重合が終盤にさしかかった重合終了段階でもよい。

本発明の実施において、エステル成分・クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂には、上記したようなエステル成分やクロロホルム不溶分が含まれる。かかるポリエステル樹脂は、このような成分を任意の割合で含有することができるけれども、エステル成分は、トナーの全量を基準にして、0.1～10重量%の量で含まれることが好ましく、さらに好ましくは、0.5～5重量%の量である。また、クロロホルム不溶分は、トナーの全量を基準にして、3～20重量%の量で含まれることが好ましく、さらに好ましくは、3～10重量%の量である。

さらに、上記したように、本発明のトナーはポリプロピレン樹脂を含むことが好ましいが、ポリプロピレン樹脂の含有量は、トナーの全量を基準にして、0.1～5重量%の量であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1～3重量%の量である。

本発明のトナーでは、特に、上記した成分を上述のような量で組み合わせ使用することによって、定着性の向上、ボイドの低減、装置の汚染（フィルタの目詰まり、ほか）の低減、トナー製造の際の粉碎効率の向上、キャリアへのフィルミングの防止を同時に実現することができる。

ここで、前式 (XI) のエステル成分の量が、トナーの全量を基準

にして0.1重量%を下回る場合、定着性の向上効果を期待することができず、反対に10重量%を上回ると、トナーの粉碎性の低下やフィルタの目詰まりが発生する。なお、上記したように、エステル成分は不純物による分子量差によってもフィルタの目詰まりを起こしやすい。

また、ポリエステル樹脂中に含まれるクロロホルム不溶分の量が、トナーの全量を基準にして3重量%を下回る場合、得られるトナーが低粘度となってボイドが発生しやすくなる。反対に20重量%を上回ると、トナーと記録用紙などの媒体との密着性や、トナーどうしの密着性が阻害されるようになる。

さらに、トナーに追加的に添加されるポリプロピレン樹脂の量については、その樹脂の量が、トナーの全量を基準にして0.1重量%を下回る場合、耐剝離性、トナー粉碎性の向上は期待できるが、耐こすり性を向上させることができない。反対に5重量%を上回ると、樹脂そのものが昇華してしまうので、フラッシュ定着方式を採用することができなくなる。さらにまた、ポリプロピレン樹脂は、もしもそれを使用する場合、添加量に追加して分子量も重要であり、通常、5,000もしくはそれ以上の数平均分子量を有しているのが好ましい。このようなポリプロピレン樹脂は、通常、ワックス状である。

さらに説明すると、本発明の第2及び第3のトナーでは、上記したようなエステル成分を特定構造のポリエステル樹脂（バインダ樹脂）に導入することによって、バインダ樹脂の相溶性を改善し、キャリアへのフィルミングを低減させることができる。

前式(XI)によって表されるエステル成分は、本来ポリエステル樹脂との相溶性が悪いので、トナー化の際にそのようなエステル成分を配合した場合、分散させることが困難であり、キャリアの表面

において顕著にフィルミングが発生する。もちろん、混練工程においてシェアをかけることによって、分散性をある程度まで制御することは可能であるが、この方法では、均一な分散を達成するに至らない。従来の技術において認められるこのような不都合に対して、本発明の第2及び第3のトナーでは、特にバインダ樹脂の調製段階で、すなわち、ポリエステル樹脂の重合段階で、ポリエステル樹脂の構造中にエステル成分を導入することによって、分散性を向上させると同時に、得られるポリエステル樹脂の全体にエステル成分をほぼ均一に分散させることが可能となり、また、したがって、定着性を維持して、キャリアへのフィルミングを効果的に防止することが可能となる。

また、本発明の第3のトナーにおけるように、ポリエステル樹脂中に10重量%もしくはそれ以上のエステル成分を重合あるいは混合してマスターバッチとしての樹脂を調製した後、そのマスターバッチ化したポリエステル樹脂と新たなポリエステル樹脂とを樹脂段階で混合するか、さもなければ、トナー化の段階で両者を混合しても、分散性の向上に効果がある。さらに、樹脂中にエステル成分を添加したポリエステル樹脂を使用して、それをトナー化する際にさらにエステル成分を配合した場合、単にトナー化の際にエステル樹脂を添加する場合よりもさらに大幅に分散性を向上させることができる。このことは、ポリエステル樹脂中に添加されていたエステル成分が樹脂との相溶性を有しているために、後段で添加したエステル成分とのなじみによって、さらにはミセル効果によって、総合的に樹脂との相溶性が改善されたことに由来していると考えられる。

上記したようなエステル成分は、バインダ樹脂としての特定構造のポリエステル樹脂中に分散した状態で存在することができる。そのような場合、エステル成分は広範な分散粒径で存在することがで

きるけれども、通常、 $5\ \mu\text{m}$ 以下の分散粒径で均一に分散していることが好ましい。エステル成分がこのような分散粒径を有していると、トナー化の際にその分散粒径がさらに小さくなるため、得られるトナーのエステル成分の分散性が向上し、キャリアへのフィルミングを抑制して定着性に優れたトナーを得ることができるからである。ここで、「分散粒径」とは、ポリエステル樹脂中に分散したエステル成分の平均粒径を指し、約 $1\ \text{mm}$ の粒径を有するポリエステル樹脂をミクロトームで $0.1\sim0.5\ \mu\text{m}$ の厚さにスライスした後、得られた薄片を顕微鏡で観察し、その結果（画像データ）を周知の方法で画像解析することによって測定することができる。観察のための顕微鏡には、例えば、透過型光学顕微鏡（例えば、オリンパス光学工業製、商品名「BH-2」）や、透過型走査電子顕微鏡（例えば、日本電子製、商品名「JEM2010」）を使用することができる。

本発明の第2及び第3のトナーは、最終的に得られるトナーの特性（使用時の特性も含む）において優れた作用効果が期待でき、かついかなる悪影響を生じない限りにおいて、前記した第1のトナーと同様、追加のバインダ樹脂を任意に含んでもよい。適当な追加のバインダ樹脂は、前式（XI）のエステル型構造の樹脂である。この樹脂は、前式（I）のエステル型構造の樹脂と同様に、好ましくは、少なくとも、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸又はその混合物を使用し、アルコール成分としてビスフェノールAのエチレン又はプロピレン付加物を使用し、そして架橋剤成分としてトリメリト酸を使用して、これらのモノマー成分の重合により形成されたポリエステル樹脂である。また、かかるポリエステル樹脂は、通常、 $60\ ^\circ\text{C}$ 以上のガラス転移温度（ T_g ）を有していて、トナーとしたときには $58\ ^\circ\text{C}$ 以上の T_g を示すものであることが望ましい。こ

れは、トナーのT_gが58℃を下回ると、運送の途中にさらされる高温環境下で固化を生じる可能性があるからである。

また、追加のバインダ樹脂は、汎用のバインダ樹脂であってもよい。適当な追加のバインダ樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテルポリオール樹脂、シリコン樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。このようなバインダ樹脂を単独もしくは組み合わせて使用することができる。なお、このような追加のバインダ樹脂の配合量は、その量が多すぎると得られるトナーの本来の特性が悪影響を受けるので、最高でも、バインダ樹脂の全量を基準にして20～30重量%程度であることが好ましい。

本発明の第2及び第3のトナーにおいてバインダ樹脂中に分散せしめられるべき着色剤は、上記した第1のトナーと同様に、多くの公知な染料及び顔料を包含し、トナーにおいて所望とされる色調に応じて任意に選択して使用することができる。使用するのに適当な染料及び顔料については、第1のトナーの説明の項を参照されたい。

着色剤としての染料又は顔料は、単独で使用してもよく、さもないければ、所望とするトナーの色調を得るために任意に混合して使用してもよい。上記したような着色剤のトナー中の含有量は、所望とする着色効果などに応じて広く変更することができるというものの、通常、最も良好なトナー特性を得るため、すなわち、印字の着色力、トナーの形状安定性、トナーの飛散などを考慮した場合、トナー100重量部に対して0.1～30重量部の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.5～22重量部の範囲であり、最も

好ましくは、5～20重量部の範囲である。

第2及び第3のトナーは、上記した第1のトナーと同様に、各種の添加剤をバインダ樹脂及び着色剤に加えて含んでいてもよい。例えば、第2のトナーは、そのトナーの流動性の向上などの目的のために、各種の無機の微粒子を外添剤として含んでいてもよい。本発明で外添剤として使用し得る無機の微粒子は、通常、1次粒子径が5nm～2μmの範囲のものであり、さらに好ましくは5～500nmの範囲のものである。また、この無機の微粒子の表面積は、それをBET法による比表面積で表すと、20～500m²/gの範囲であるのが好ましい。すなわち、ここで使用する無機の微粒子のサイズなどは、前記した第1のトナーで使ったものに同じであることができる。

また、第2及び第3のトナーにおいて適当な無機の微粒子も、前記した第1のトナーで使ったものに同じであることができる。すなわち、適当な無機の微粒子にはシリカ、アルミナ、酸化チタン等があり、シリカの微粉末を有利に使用することができる。このような無機の微粒子は、トナーに対していろいろな量で外添して使用することができるというものの、通常、トナー100重量部に対して0.01～5重量部の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.01～2重量部の範囲である。

また、これらの第2及び第3のトナーでも、前記した第1のトナーと同様に、必要に応じて、上記した無機の外添剤に加えて、その他の常用の外添剤、例えば、フッ素微粒子等、あるいは樹脂粒子、例えばアクリル微粒子等、を使用してもよい。さらに、このトナーは、前記した第1のトナーと同様に、トナーの帯電特性を制御する目的で、この技術分野において常用の電荷制御剤を有していてもよく、かつ各種の汎用のワックスを離型剤あるいはオフセット防止剤

として有していてもよい（前記を参照）。なお、すでに説明してあるが、この第2のトナーを特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスに使用する予定であるならば、フラッシュ定着時の昇華によってフィルタの目詰まりが発生するのを回避するため、ポリプロピレンワックスを使用するのが有利である。

以上のトナーについての説明をまとめると、本発明の実施において、上記したような第2のトナーのトナー成分は、一般的に、トナーの全量を基準にして、下記の組成比：

エステル成分・クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂	50～95重量%
ポリプロピレン樹脂	0.1～5重量%
エステル型構造の樹脂	0～10重量%
着色剤	0.1～20重量%
電荷制御剤	1～5重量%
ワックス	0～5重量%
外添剤	0～5重量%

で使用することができる。これらのトナー成分は、必要に応じて、上記した範囲よりも多くても、さもないければ少なくともよい。また、第3のトナーは、上記したトナー成分に追加して、前記エステル成分を10重量%以上の量で含む樹脂を少なくとも、ポリエステル樹脂において含有するものである。

本発明による電子写真用トナー（第1、第2及び第3のトナー）は、それぞれ、上記したようなトナー成分を出発物質として使用して、いろいろな手順に従って調製することができる。例えば、本発明のトナーは、バインダ樹脂、着色剤などを分散させた樹脂塊を粉碎、分級して作製する機械的粉碎法、着色剤を取り込みながらモノマーを重合させ、微粒子を作製する重合法などの公知の手法を使用

して調製することができる。本発明のトナーは、好ましくは、機械的粉碎法に従って調製することができる。

以下に記載のものに限定されるわけでもないけれども、第1のトナーは、好ましくは、次のような手順で有利に調製することができる。

(1) 材料の混合

バインダ樹脂（クロロホルム不溶分含有ポリエステル樹脂、ポリピロピレン樹脂及びエステル型構造の樹脂）、着色剤、電荷制御剤などを計量した後、粉体混合機で均一に混合する。粉体混合機としては、例えば、ボールミルなどを使用することができる。着色剤、電荷制御剤などが樹脂バインダ中に均一に分散せしめられる。

(2) 熔融混練

得られた混合物を加熱熔融させ、さらに混練する。スクリュウ押出機（エクストルーダ）、ロールミル、ニーダなどを有利に使用することができる。着色剤粒子の微細化と均一分散などが達成される。

(3) 冷却固化

混練の完了後、得られた混練物を冷却し、固化させる。

(4) 粉碎

固化した混練物を先ず最初にハンマーミル、カッターミルなどの粗粉碎機で粗粉碎し、さらに続けて、ジェットミルなどの微粉碎機で微粉碎する。

(5) 分級

微粉碎の完了後、トナー流動性の低下、トナーの飛散を引き起こす微小粒子及び画質の低下を引き起こす粗大粒子を除去するため、得られた微粉碎粒子を分級する。分級装置としては、例えば、遠心力を利用した気流分級機を使用することができる。約0.5～50

μm 、好ましくは約 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する球状のトナー微粉体を得られる。

(6) 表面処理

最終工程として、トナーの流動性の向上などの目的のため、得られたトナー微粉体の表面に疎水性シリカあるいは酸化チタン及び必要に応じてその他の外添剤を添加し、付着させてもよい。表面処理装置としては、例えば、高速流動型混合機を使用することができる。

第2及び第3のトナーも、上記した第1のトナーの調製方法と同様な手順で有利に調製することができる。

本発明のトナーは、磁性トナーでもよく、あるいは非磁性トナーでもよく、また、それを使用する現像方式は、キャリアを併用する2成分方式でも、あるいはトナーのみを使用する1成分方式でもよい。高速プリンタ系においては、寿命等の観点から2成分方式を有利に使用することができる。

2成分方式のトナーの場合、併用するキャリアとしては、この技術分野においてはいろいろなキャリア材料、例えば鉄粉、フェライト粉などが公知である。しかし、本発明の実施に当たっては、より良好に現像を行うため、芯材にコーティングを施して得た材料をキャリアとして有利に使用することができる。キャリアの芯材としては、約 $65 \sim 75 \text{ emu/g}$ のマンガーンストロンチウム ($\text{Mn}-\text{Sr}$) 系材料あるいはマンガーンマグネシウム ($\text{Mn}-\text{Mg}$) が最も好適である。高磁化 (約 200 emu/g) の鉄粉やマグネタイト (約 90 emu/g) では、印字にスジが発生するものもあるが、画像濃度の確保の点からは好適の範疇に属することができる。また、磁化の弱い銅-亜鉛 ($\text{Cu}-\text{Zn}$) 系材料 (約 60 emu/g) などでは、キャリア付着が発生しやすくなるという点で好適であ

るとは言えない。

上記したようなキャリアの芯材は、粒子の形態で使用する事が好ましく、また、そのような芯材粒子の平均粒径は、好ましくは、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $60 \sim 90 \mu\text{m}$ の範囲である。芯材粒子の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を下回ると、キャリア粒子の分布において微粉系が多くなり、キャリア粒子1個当たりの磁化が低くなることの結果、キャリアの飛散が発生する。反対に、芯材粒子の平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を上回ると、比表面積が低下することの結果としてトナーの飛散が発生する。また、ベタ部分の多いフルカラー印字の場合には、ベタ部分の再現が特に悪くなる。

キャリア芯材に被覆すべきコーティングは、好ましくは、樹脂コーティングであり、さらに好ましくは、シリコン樹脂あるいは変性シリコン樹脂のコーティングである。シリコン樹脂や変性シリコン樹脂は、キャリアの長寿命に有効に貢献し得るからである。さらに、シリコン樹脂及び変性シリコン樹脂は、単独で使用してもよく、さもないければ、必要に応じて組み合わせて使用してもよい。さらに、より大きな長寿命化を達成するために、シリコン樹脂及び変性シリコン樹脂に対して追加の成分を添加してもよく、本発明ではそのようにすることが好ましい。適当な追加の成分としては、例えば、ニグロシン及びその錯体を挙げることができ、このような成分にさらにステアリン酸ソーダのような化合物を添加してもよい。

シリコン樹脂あるいは変性シリコン樹脂のコーティングの量は、所望とする効果に応じて広く変更することができるというものの、通常、樹脂被覆した芯材の全量を基準にして $0.1 \sim 5.0$ 重量%の範囲であり、好ましくは、 $0.15 \sim 2.0$ 重量%の範囲であり、さらに好ましくは、 $0.8 \sim 1.5$ 重量%の範囲である。樹

脂コーティングの量が0.1重量%を下回ると、本発明に用いられるキャリア芯材の表面積指数の範囲(1.0~2.1)では、キャリア表面に均一な樹脂コーティングを形成することができない。反対に、樹脂コーティングの量が5.0重量%を上回ると、樹脂コーティングが厚くなりすぎる結果、キャリア粒子どうしでの造粒が発生し、均一なキャリア粒子を得ることができなくなる傾向が発生する。

キャリア芯材の表面に樹脂コーティングを施すことは、いろいろな技法に従って行うことができる。好ましくは、シリコン樹脂及び変性シリコン樹脂ならびに必要に応じて添加するニグロシン等の追加の成分を適当な溶剤に溶解させた後、得られた樹脂溶液を、例えば浸漬法、スプレー法、刷毛塗り法などによりキャリア芯材の表面に施すことができる。樹脂溶液の調製に使用することのできる溶剤は、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルセロソルブアセテートなどである。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、あるいは混合して使用してもよい。

樹脂コーティングの形成が完了した後、乾燥により溶剤を蒸発させ、さらに続けて焼付を行う。焼付装置としては、外部加熱方式又は内部加熱方式のいずれであってもよく、例えば、固定式又は流動式の電気炉、ロータリー式の電気炉、バーナー炉などを使用することができる。また、マイクロウェーブを利用した焼付装置を使用してもよい。焼付温度としては、180~300℃の温度が好ましく、さらに好ましくは、220~280℃の温度である。焼付温度が180℃を下回ると、樹脂コーティングを十分に固化させることができず、反対に300℃を上回ると、樹脂そのものの一部が分解が発生し、その結果、樹脂の表面層が荒れ、均一な樹脂コーティング

が得られなくなるおそれがある。

本発明は、そのもう 1 つの面において、電子写真法により画像を形成する方法にある。この画像形成方法は、前記したように、（１）画像露光による静電潜像の形成、（２）静電潜像の現像による可視化、（３）可視化された画像の記録媒体への転写及び（４）転写された画像の定着の各工程を含むものであり、特に、

静電潜像の現像工程（２）において、本発明の電子写真用トナー（第 1、第 2 又は第 3 のトナー）を含む現像剤を使用すること、及び

現像剤の使用により可視化されたトナー画像を記録媒体に転写した後に定着する工程（４）において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用すること、の 2 つを特徴としている。

この本発明による画像形成方法は、従来より一般的に使用されている手順及び装置を使用して実施することができる。典型的な画像形成の手順は、例えば、次の通りである。

感光体の帯電：

例えば感光体ドラムなどのような光導電性絶縁体の表面に正又は負の均一な静電荷を与える。感光体としては、例えば、アモルファスシリコン、セレンなどの無機の感光体、あるいはポリシラン、フタロシアニンなどの有機の感光体を挙げることもできる。

感光体の露光（潜像形成）：

一様帯電工程の完了後、様々な手段によって光導電性絶縁体に光像を照射することによってその絶縁体上の静電荷を部分的に消去して静電潜像を形成する。例えば、レーザ光を照射して、特定部分の表面電荷を消去することにより、画像情報に応じた静電潜像を光導電性絶縁体上に形成することができる。また、光導電性絶縁体の裏

側から現像部に露光することで現像を行う、いわゆる「光背面方式」を採用してもよい。

トナーによる潜像の現像：

次いで、光導電性絶縁体上の静電荷の残った潜像部分に本発明のトナー（現像剤）の微粉体を付着させ、潜像を可視化する。この現像の方式は、先にも説明したように、1成分方式及び2成分方式のいずれであってもよい。トナー像が得られる。

トナー像の記録媒体への転写：

上記のようにして得られたトナー像を、印刷物となすため、一般的に、記録紙などの記録媒体に静電的に転写する。

転写されたトナー像の定着：

記録媒体に静電的に転写されたトナー像を、フラッシュ定着方式により熔融定着させる。フラッシュ定着の条件は、広い範囲で変更することができるというものの、好ましくは、

フラッシュ光の発光エネルギー $0.5 \sim 3.0 \text{ J/cm}^2$

発光時間 $500 \sim 3,000 \mu\text{s}$

の範囲である。ここで、特に発光エネルギー及び発光時間を規定しているのは、発光エネルギーが強く、発光時間が長すぎると、定着性の良好なトナーを用いたときに記録媒体としての用紙が燃えやすくなってしまうからである。なお、本発明の画像形成方法では、転写されたトナー像の定着のため、このフラッシュ定着方式に代えて、加熱ロール定着方式やその他の定着方式を採用しても、比較可能な作用効果を得ることができるであろう。

実施例

以下、本発明をその実施例を参照して説明する。なお、下記の実施例中の「部」は、特に断りのある場合を除いてすべて「重量部」を意味する。また、下記の第2表～第4表のそれぞれに記載の各ト

ナー成分及びキャリヤ成分の配合量も「重量部」である。

例 1

トナー 1 の調製：

下記の第 2 表にも記載するように、下記のトナー成分を記載の量で用意した。

5 重量 % のクロロホルム不溶分を含有する

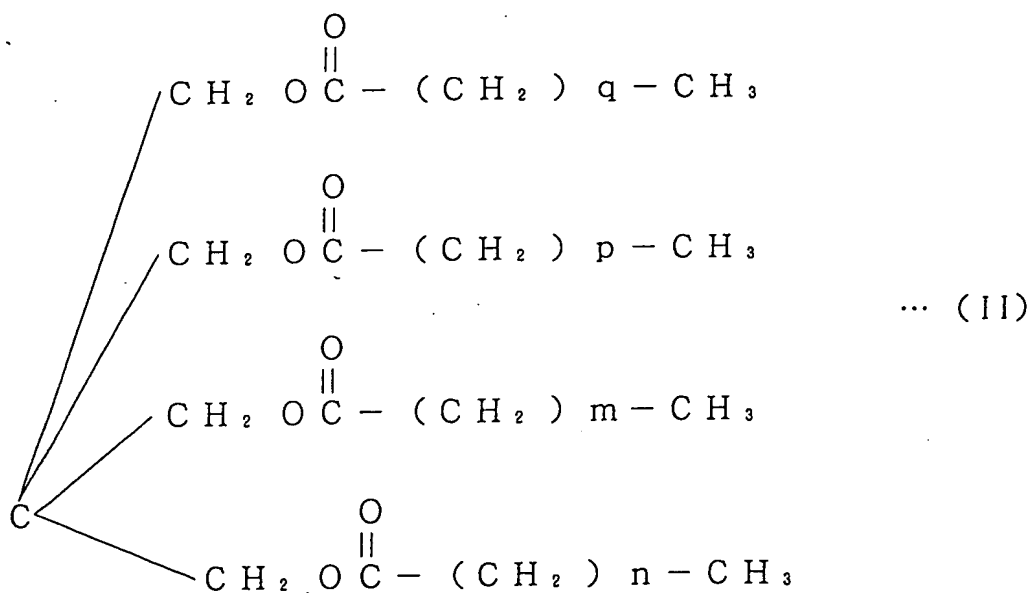
ポリエステル樹脂 8 4 部

(ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物、
テレフタル酸及びトリメリット酸を主原料成分として調製、
ガラス転移温度 62 ～ 66 °C、酸価：約 20 mgKOH / g、
花王製)

ポリプロピレン樹脂 (重量平均分子量 10,000、2 部

三井化学製、商品名「NP105」)

エステル型構造の樹脂 (II) (次式参照、日本油脂製) 3 部



着色剤：カーボン (三菱化学製、#25) 10 部

帯電制御剤：スルホン酸ポリマー 1 部

(保土谷化学製、商品名「T-95」)

これらのトナー成分をヘンシェルミキサに投入して予備混合を行った後、160℃に加熱したエクストルーダにより熔融混練した。得られた混練物を冷却固化した後、ハンマーミルにて粗粉碎し、さらにジェットミルにて微粉碎した。得られた微粉末を気流分級機にて分級を行い、体積平均粒径が8.5μmの黒色の着色微粒子を得た。次いで、得られた微粒子に対して1.5部の疎水性シリカ微粒子（クラリアントジャパン製、商品名「H2000/4」）を添加し、ヘンシェルミキサにより外添処理を行った後、気流分級機で分級した。平均粒径8.5μmの黄色の球形トナー微粉体を得られた。以下、このトナー微粉体を「トナー1」と呼ぶ。

例 2

トナー2～31の調製：

前記例1に記載の手法を繰り返して球形トナー微粉体を調製した。なお、本例では、下記の第2表及び第3表に記載するように、トナー成分の組み合わせ及び配合量を変更した。それぞれのトナーの変更点をまとめると、次の通りである。

「トナー2」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	10重量%
---------------------	-------

「トナー3」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	20重量%
---------------------	-------

「トナー4」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	30重量%
---------------------	-------

「トナー5」…

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	3重量%
---------------------	------

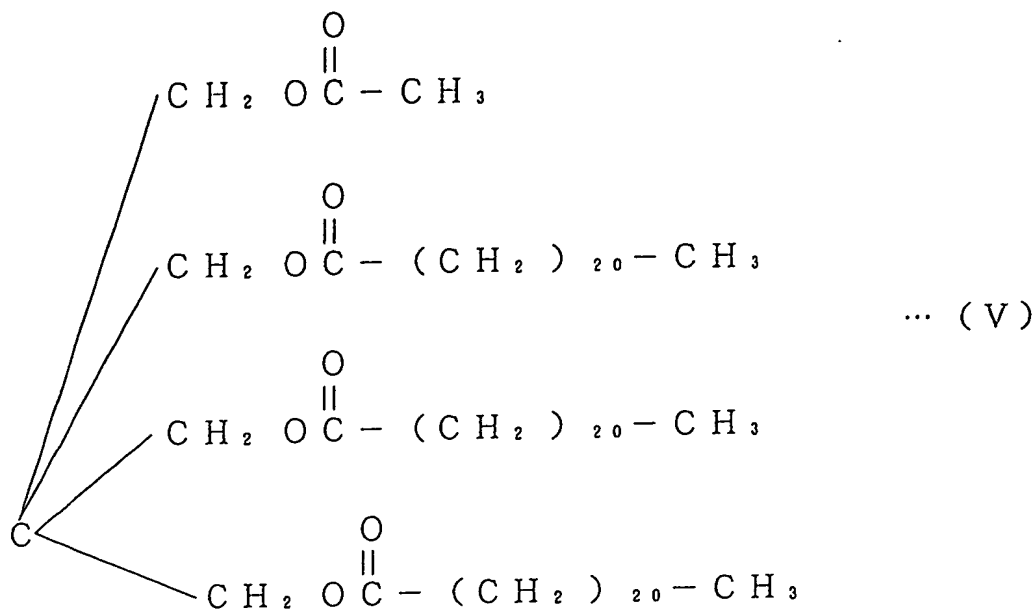
「トナー6」…

ポリエステル樹脂	85.5部
----------	-------

ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	2重量%
---------------------	------

ポリプロピレン樹脂	0 . 5 部
「トナー 7」 …	
ポリエステル樹脂	8 5 . 5 部
ポリプロピレン樹脂	0 . 5 部
「トナー 8」 …	
ポリエステル樹脂	8 5 . 9 9 部
ポリプロピレン樹脂	0 . 0 1 部
「トナー 9」 …	
ポリエステル樹脂	8 1 部
ポリプロピレン樹脂	5 部
「トナー 1 0」 …	
ポリエステル樹脂	7 9 部
ポリプロピレン樹脂	7 部
「トナー 1 1」 …	
ポリエステル樹脂	8 6 部
エステル型構造の樹脂 (II)	1 部
「トナー 1 2」 …	
ポリエステル樹脂	8 6 . 5 部
エステル型構造の樹脂 (II)	0 . 5 部
「トナー 1 3」 …	
ポリエステル樹脂	7 2 部
エステル型構造の樹脂 (II)	1 5 部
「トナー 1 4」 …	
ポリエステル樹脂	6 7 部
エステル型構造の樹脂 (II)	2 0 部
「トナー 1 5」 …	
エステル型構造の樹脂 (III)	3 部

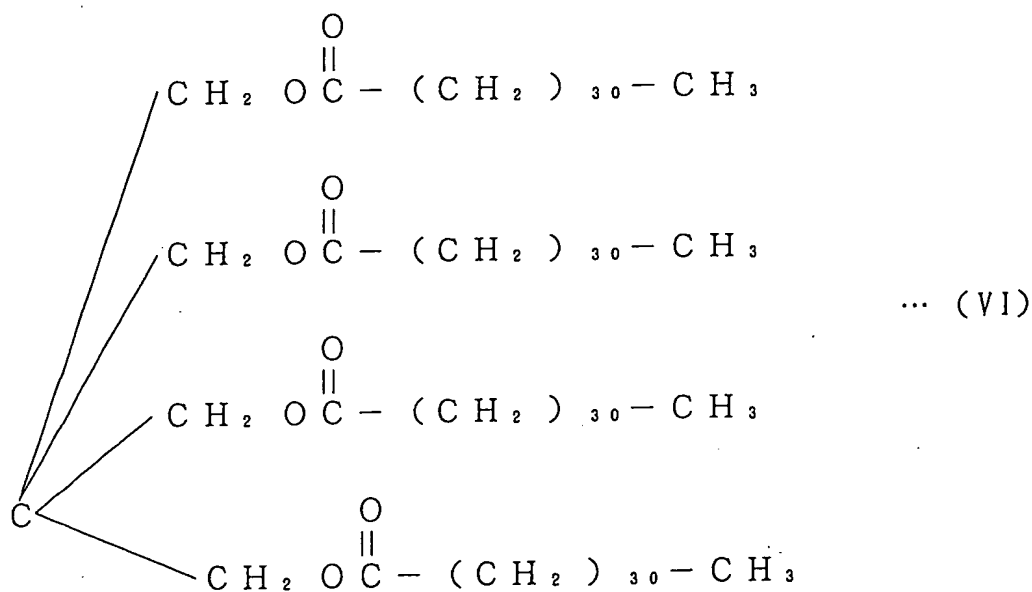
「トナー 16」…	
エステル型構造の樹脂 (IV)	3 部
「トナー 17」…	
ポリエステル樹脂	7 9 部
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	1 0 重量%
磁性粉 (関東電化製、商品名「KEP-S」)	5 部
「トナー 18」…	
ポリエステル樹脂	4 2 部
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	1 0 重量%
ポリエーテルポリオール樹脂 (三井化学製)	4 2 部
「トナー 19」…	
ポリエステル樹脂	4 2 部
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	1 0 重量%
スチレンアクリル樹脂 (三井化学製)	4 2 部
「トナー 20」…	
ポリエステル樹脂	8 5 部
マゼンタ顔料 (大日精化製、商品名「ECR181」)	1 0 部
「トナー 21」…	
比較のエステル型構造の樹脂 (V) (次式参照、 日本油脂製)	3 部



「トナー 22」 …

比較のエステル型構造の樹脂 (VI) (次式参照、
日本油脂製)

3 部



「トナー 23」 …

モンタンワックス (クラリアント・ジャパン製、
商品名「KP 302」)

3 部

「トナー 24」 …

モンタンワックス（クラリアント・ジャパン製、 商品名「OP」）	3 部
「トナー 25」…	
ポリエチレンワックス（数平均分子量 900、 三井化学製、商品名「100P」）	3 部
「トナー 26」…	
ポリエチレンワックス（クラリアント・ジャパン製、 商品名「PE520」）	3 部
「トナー 27」…	
カルナバワックス（加藤洋行製）	3 部
「トナー 28」…	
アマイドワックス（クラリアント・ジャパン製、 商品名「9615A」）	3 部
「トナー 29」…	
ポリプロピレンワックス（数平均分子量 4,000、 三洋化成製、商品名「550P」）	2 部
「トナー 30」…	
ポリプロピレンワックス（数平均分子量 3,000、 三洋化成製、商品名「660P」）	2 部
「トナー 31」…	
ポリエチレンワックス（数平均分子量 8,000、 三井化学製、商品名「800P」）	3 部

例 3

キャリア 1 の調製：

平均粒径 80 μm のマンガン-ストロンチウム（Mn-Sr）フェライト粒子（パウダーテック製）をキャリア芯材として用意し、この芯材の表面に流動床を用いて、ニグロシン錯体とステアリン酸

ソーダの混合物（オリエント化学工業製、商品名「N-11」）を含むシリコン樹脂（固形分含有量：20重量％、東レ・ダウコーニング・シリコン製、商品名「SR2411」）を0.1重量％の被覆量でコーティングした。コーティングの完了後、250℃の温度で3時間にわたって焼付を行った。シリコン樹脂被覆のMn-Srフェライトキャリアが得られた。以下、このキャリアを「キャリア1」と呼ぶ。

例 4

キャリア2～12の調製：

前記例3に記載の手法を繰り返して樹脂被覆のキャリアを調製した。なお、本例では、下記の第4表に記載するように、キャリア成分の芯材及びコート剤を変更した。それぞれのキャリアの変更点をまとめると、次の通りである。

「キャリア2」…

シリコン樹脂	99.5部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	0.5部

「キャリア3」…

シリコン樹脂	99部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	1部

「キャリア4」…

シリコン樹脂	98部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	2部

「キャリア5」…

シリコン樹脂	95部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	5部

「キャリア6」…

シリコン樹脂	100部
--------	------

「キャリア 7」…	
シリコーン樹脂	9 9 部
ニグロシン（オリエンタル化学工業、 商品名「E X」）	1 部
「キャリア 8」…	
シリコーン樹脂	9 9 . 5 部
ニグロシン（オリエンタル化学工業、 商品名「E X」）	0 . 5 部
「キャリア 9」…	
シリコーン樹脂	9 5 部
ニグロシン（オリエンタル化学工業、 商品名「E X」）	5 部
「キャリア 1 0」…	
シリコーン樹脂	9 9 部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	1 部
平均粒径 8 0 μ m の C u - Z n フェライト粒子	1 0 , 0 0 0 部
「キャリア 1 1」…	
シリコーン樹脂	9 9 部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	1 部
平均粒径 8 0 μ m のマグネタイト粒子	1 0 , 0 0 0 部
「キャリア 1 2」…	
シリコーン樹脂	9 9 部
ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物	1 部
平均粒径 8 0 μ m の鉄粉	1 0 , 0 0 0 部

例 5

印字試験：

前記例 1 及び例 2 のそれぞれにおいて調製したトナー 1 ～ 3 1 の定着性等の印字特性を評価するため、下記の手順で印字試験を実施した。

それぞれのトナーを前記例 4 で調製したシリコン樹脂被覆のキャリア 3 と混合し、トナー濃度 4.5 重量%の現像剤を調製した。

フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置（品番 F 6 7 6 0 D、富士通社製）を負帯電トナー用に改造した後、上記した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は 1 2 0 0 mm/秒であり、また、トナー消費量は約 1 kg/時間であった。

それぞれの現像剤を用いた印字試験において、下記の 4 項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第 2 表及び第 3 表に示す。

（1）定着性

トナーの定着性は、剝離性及びこすり性の両面から評価した。

（剝離性）

トナー印字の剝離処理に対する強さの程度により定着性の善し悪しを評価した。印字サンプルの印字面に加重 6 0 0 g でメンディングテープ（住友スリーエム製）を貼り付けた後、剝離した。テープの剝離後、印字面の印字濃度の変化を光学濃度計により測定し、印字濃度の変化が 1 0 % 以下のものを「良好な定着性を有する（下記の表中、○で表示）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（こすり性）

トナー印字のこすり処理に対する強さの程度により定着性の善し悪しを評価した。印字サンプルの印字面に 2 0 g/cm² の力で白紙を押し付けてこする操作を 1 0 回にわたって反復した。こすり作業

の完了後、白紙のこすり面の汚れを目視により観察し、汚れのないものを「良好（○）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（２）耐ボイド性

印字サンプルの印字面を光学顕微鏡で観察し、ボイド（小さな白点）が認められなかったものを「良好な耐ボイド性を有する（○）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（３）トナーの粉碎性

トナーの調製時におけるトナーの粉碎性の善し悪しを、トナー粉碎時に発生する直径 $5\ \mu\text{m}$ 以下のトナー微粉の量（平均の個数）で評価した。トナー微粉の数が平均で 10 % 以下のものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（４）プリンタ汚染性（フラッシュ定着機のフィルタの目詰まり）

10 万枚の連続印刷が完了した後、使用したフラッシュ定着機のフィルタの目詰まりの状態を目視により観察した。少しの目詰まりのないものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

第2表

トナー成分	入手先	トナー 1	トナー 2	トナー 3	トナー 4	トナー 5	トナー 6	トナー 7	トナー 8	トナー 9	トナー 10
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ECR181(マゼンタ)	大日精化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KEP-S(磁性粉)	関東電化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T-95 (帯電制御剤)	保土谷化学	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ポリエステル樹脂	花王	84	84	84	84	84	85.5	85.5	85.99	81	79
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分		5	10	20	30	3	2	5	5	5	5
ポリエーテルポリオール樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
スチレンアクリル樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP105(ポリプロピレン樹脂)	三井化学	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.01	5	7
エステル型樹脂 (Ⅱ)	日本油脂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
エステル型樹脂 (Ⅲ)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
エステル型樹脂 (Ⅳ)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
定着性	剥離性	○	○	△	×	○	○	△	×	○	○
	こすり性	○	○	△	×	○	○	○	○	○	○
耐ポイド性		○	○	○	○	△	×	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	○	○	○	○	△	×	○	○
プリンタ汚染性 (フィルタの目詰まり)		○	○	○	○	○	○	○	○	△	×

第2表 (続き)

トナー成分	入手先	トナー 11	トナー 12	トナー 13	トナー 14	トナー 15	トナー 16	トナー 17	トナー 18	トナー 19	トナー 20
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0
ECR181(マゼンタ)	大日精化	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
KEP-S(磁性粉)	関東電化	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
T-95 (帯電制御剤)	保土谷化学	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
ポリエステル樹脂	花王	86	86.5	72	67	84	84	79	42	42	85
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分		5	5	5	5	5	5	10	10	10	5
ポリエステルポリオール樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	42	0	0
スチレンアクリル樹脂	三井化学	0	0	0	0	0	0	0	0	42	0
NP105(ポリプロピレン樹脂)	三井化学	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エステル型樹脂(Ⅱ)	日本油脂	1	0.5	15	20	0	0	3	3	3	3
エステル型樹脂(Ⅲ)	日本油脂	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
エステル型樹脂(Ⅳ)	日本油脂	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
定着性	剥離性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
	こすり性	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ポイド性		△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
フリンク汚染性(フリンクの目詰まり)		○	○	△	×	△	×	○	○	○	○

第3表

トナー成分	トナー 21	トナー 22	トナー 23	トナー 24	トナー 25	トナー 26	トナー 27	トナー 28	トナー 29	トナー 30	トナー 31					
#25(カーボン)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10					
T-95(帯電制御剤)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
ポリエステル樹脂	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84					
ポリエステル樹脂中のクロロホルム不溶分	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5					
NP105(ポリプロピレン)：数平均分子 量10,000	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	2					
エステル型樹脂(Ⅱ)	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	0					
比較のエステル型樹脂(V)	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
比較のエステル型樹脂(VI)	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
モンタンワックスKP302	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0					
モンタンワックスOP	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0					
ポリエチレン100P：数平均分子量 900	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0					
ポリエチレンPE520	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0					
カルナバワックス	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0					
アマイドワックス9615A		0	0	0	0	0	3	0		0	0					
550P(ポリプロピレン)：数平均分子 量4,000	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0					
660P(ポリプロピレン)：数平均分子 量3,000	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0					
ポリエチレン800P：数平均分子量 8,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3					
入手先	三菱化学	保土谷化学	花王	三井化学	日本油脂	日本油脂	日本油脂	クレアアントジャパン	クレアアントジャパン	三井化学	クレアアントジャパン	加藤洋行	クレアアントジャパン	三洋化成	三洋化成	三井化学
剥離性	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
こすり性	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐ポイド性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉碎性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
プリンク汚染性(フィルタの目詰まり)	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

上記した第 2 表及び第 3 表に記載の結果から理解されるように、本発明に従うと、フラッシュ定着方式において優れて良好な印字特性を具現することのできる電子写真用トナーを得ることができる。

例 6

連続印字試験：

前記例 3 及び例 4 のそれぞれにおいて調製した樹脂被覆キャリア 1 ～ 12 の印字特性を評価するため、下記の手順で連続印字試験を実施した。

前記例 1 で調製したトナー 1 を樹脂被覆キャリア 1 ～ 12 のそれぞれと混合し、トナー濃度 4.5 重量%の現像剤を調製した。フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置（品番 F 6 7 6 0 D、富士通社製）を負帯電トナー用に改造した後、上記のようにして調製した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は 1200 mm/秒であり、また、トナー消費量は約 1 kg/時間であった。

それぞれのトナーの印字試験において、下記の 6 項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第 4 表に示す。

（1）初期印字

印字の初期段階で、得られた印字サンプルの印字状態の善し悪しを目視により評価した。満足のいく印字が行われているものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（2）キャリアの付着

プリンタ汚染の評価のため、プリンタ装置の内部におけるキャリアの付着の有無を目視により観察した。少しのキャリア付着も認められないものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（3）キャリアの寿命

連続して印刷を行って、途中でキャリアの寿命がついた枚数を記録した。単位は、万枚である。

(4) キャリヤ寿命時の問題点

キャリアの寿命がつきるまで連続して印刷を行って、寿命時の印字濃度の状態やかぶりの状態を観察し、記録した。

(5) キャリヤの初期帯電量

キャリアの初期帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) を測定し、記録した。

(6) キャリヤの寿命時帯電量

キャリアの寿命時帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$) を測定し、記録した。

第4表

キャリア成分	入手先	キャリア 1	キャリア 2	キャリア 3	キャリア 4	キャリア 5	キャリア 6	キャリア 7	キャリア 8	キャリア 9	キャリア 10	キャリア 11	キャリア 12
シリコン 樹脂 (SR2411)	東レケミカル	99.9	99.5	99	98	95	100	99	99.5	95	99	99	99
ニクロン 錯体、スチレン 酸 混合物 (N-11)	オリエント化学工業	0.1	0.5	1	2	5	—	—	—	—	1	1	1
ニグロシン (EX)	オリエント化学工業	—	—	—	—	—	—	1	0.5	5	—	—	—
Mn-Sr フェライト (粒径: 80 μm)	パナソニック	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	—	—	—
銅-亜鉛フェライト (80 μm)	パナソニック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10000	—	—
マグネサイト (80 μm)	パナソニック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10000	—
鉄分 (粒径: 80 μm)	パナソニック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10000

初期印字	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
キャリアの付着	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
キャリアの寿命 (万シット)	30	80	100 以上	80	20	20	10	20	20	20	—	—	—	—
寿命時の問題点	印字濃度低下	印字濃度低下	なし	かぶり	かぶり	かぶり	印字濃度低下	印字濃度低下	印字濃度低下	かぶり	—	—	—	—
初期帯電量 ($-\mu\text{C/g}$)	20	21	19	18	20	20	23	22	23	25	19	23	21	21
寿命時帯電量 ($-\mu\text{C/g}$)	35	30	20	14	12	12	45	43	36	12	—	—	—	—

上記した第 4 表に記載の結果から理解されるように、本発明に従い調製した特定のシリコーン樹脂被覆のキャリアを使用した場合には、その他の常用の樹脂被覆キャリアを使用した場合に比較して優れて良好な連続印字結果を得ることができる。

例えば、キャリア磁力の高いマグネタイトや鉄粉を芯材に使用した樹脂被覆キャリアでは、印字にすじ（はけすじ）が発生し、初期の段階においてしか満足のいく印字を行うことができなかった。また、低磁力の銅－亜鉛フェライトを芯材に使用した樹脂被覆キャリアでは、キャリア付着に原因した印字抜けが発生したため、同じく初期の段階においてしか満足のいく印字を行うことができなかった。

これに対して、ニグロシン錯体とステアリン酸ソーダの混合物をシリコーン樹脂に添加したものをコート剤として使用して調製した樹脂被覆キャリアを使用した場合には、上記の第 4 表にも示されるように帯電量の経時変化がなく、したがって、安定した印字を長期にわたって実現することができた。

例 7

バインダ樹脂 1 ～ 13 の調製：

下記の第 5 表に記載するように、ビスフェノール A のプロピレンオキサイド付加物又はビスフェノール A のエチレンオキサイド付加物（アルコール成分として）、テレフタル酸又はイソフタル酸（酸成分として）及びトリメリット酸（架橋成分として）をエステル化触媒及び分子量分布を異にするエステル成分（1）～（5）のいずれか 1 つとともにガラス製のフラスコに入れ、220℃で3時間、240℃で3時間、そしてさらに同温度（240℃）で減圧して2時間反応させることによって13種類のバインダ樹脂を調製した。なお、本例で使用したエステル成分（1）～（5）は、質量分析装置

（日本電子製、商品名「S X 1 0 2 A」）を用いてピーク高の比率から求めたところ、下記の第 6 表にまとめたような分子量分布を有していた。

第 5 表

成 分	バインダ 樹脂 1	バインダ 樹脂 2	バインダ 樹脂 3	バインダ 樹脂 4	バインダ 樹脂 5	バインダ 樹脂 6	バインダ 樹脂 7
ポリエステル樹脂中の クロロホルム不溶分	10	3	20	0	25	10	10
内添エステル (1)	2	2	2	2	2	0.1	10
内添エステル (2)	0	0	0	0	0	0	0
内添エステル (3)	0	0	0	0	0	0	0
内添エステル (4)	0	0	0	0	0	0	0
内添エステル (5)	0	0	0	0	0	0	0

表 5 表（続き）

成 分	バインダ 樹脂 8	バインダ 樹脂 9	バインダ 樹脂 10	バインダ 樹脂 11	バインダ 樹脂 12	バインダ 樹脂 13
ポリエステル樹脂中の クロロホルム不溶分	10	10	10	10	10	10
内添エステル (1)	0	15	0	0	0	0
内添エステル (2)	0	0	2	0	0	0
内添エステル (3)	0	0	0	2	0	0
内添エステル (4)	0	0	0	0	2	0
内添エステル (5)	0	0	0	0	0	2

第 6 表

分子量	内添エステル (1)	内添エステル (2)	内添エステル (3)	内添エステル (4)	内添エステル (5)
低分子量域 イオン化効率(%)	1250～1390 30	1050～1200 35	1500～1970 30	800～1000 35	800～1200 50
最大ピーク位置 イオン化効率(%)	1390～1450 60	1200～1250 45	1970～2070 55	1000～1050 55	1200～1250 35
高分子領域 イオン化効率(%)	1450～1550 10	1250～1400 20	2070～2200 15	1050～1300 10	1250～1500 15

例 8

トナー 3 2 の調製：

下記の第 7 表にも記載するように、下記のトナー成分を記載の量で用意した。

バインダ樹脂 1（例 7 で調製） 8 7 部

ポリプロピレン樹脂（重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 、 1 部

三井化学製、商品名「NP 1 0 5」）

着色剤：カーボン（三菱化学製、品番 # 2 5 ） 1 0 部

帯電制御剤：スルホン酸ポリマー 2 部

（オリエント化学製、商品名「N - 0 1」）

これらのトナー成分をヘンシェルミキサに投入して予備混合を行った後、1 6 0 ℃に加熱したエクストルーダにより熔融混練した。得られた混練物を冷却固化した後、ハンマーミルにて粗粉碎し、さらにジェットミルにて微粉碎した。得られた微粉末を気流分級機にて分級を行い、体積平均粒径が 8 . 5 μ m の黒色の着色微粒子を得た。次いで、得られた微粒子に対して 1 . 5 部の疎水性シリカ微粒子（クラリアントジャパン製、商品名「H 2 0 0 0 / 4」）を添加し、ヘンシェルミキサにより外添処理を行った後、気流分級機で分級した。平均粒径 8 . 5 μ m の黒色の球形トナー微粉体を得られた

。以下、このトナー微粉体を「トナー 3 2」と呼ぶ。

トナー 3 3～トナー 5 5 の調製：

下記の第 7 表に記載するようにトナー成分の組み合わせ及び配合量を変更した違いを除いて、上記トナー 3 2 の調製と同様な手法に従って 2 3 種類の球形トナー微粉体を調製した。なお、「トナー成分」の欄に記載の「エステル (1)」とは、エステル型構造の樹脂として添加された、前記エステル成分 (1) に由来するポリエステル樹脂である。

例 9

キャリア 1 3 の調製：

平均粒径 8 0 μ m のマンガネーストロニウム (Mn-Sr) フェライト粒子 (パウダーテック製) をキャリア芯材として用意し、この芯材の表面に流動床を用いて、シリコーン樹脂 (固形分含有量：2 0 重量%、東レ・ダウコーニング・シリコーン製、商品名「SR 2 4 1 1」) を 0. 1 重量% の被覆量でコーティングした。コーティングの完了後、2 5 0 $^{\circ}$ C の温度で 3 時間にわたって焼付を行った。シリコーン樹脂被覆の Mn-Sr フェライトキャリアが得られた。以下、このキャリアを「キャリア 1 3」と呼ぶ。

例 1 0

印字試験：

前記例 8 において調製したトナー 3 2～5 5 の定着性等の印字特性を評価するため、前記例 5 に記載した印字試験と同様な手順で印字試験を実施した。

それぞれのトナーを前記例 9 で調製したシリコーン樹脂被覆のキャリア 1 3 と混合し、トナー濃度 4. 5 重量% の現像剤 3 2～5 5 (下記の第 7 表を参照されたい) を調製した。

フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置 (品番 F 6 7 6 0

D、富士通製）を負帯電トナー用に改造した後、上記した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は1200 mm/秒であり、また、トナー消費量は約1 kg/時間であった。

それぞれの現像剤を用いた印字試験において、下記の4項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第7表に示す。

(1) 定着性（剝離性）

トナー印字の剝離処理に対する強さの程度により定着性の善し悪しを評価した。印字サンプルの印字面に加重600 gでメンディングテープ（住友スリーエム製）を貼り付けた後、剝離した。テープの剝離後、印字面の印字濃度の変化を光学濃度計により測定し、印字濃度の変化が15%以下のものを「許容可能な定着性を有する（下記の表中、△で表示）」とし、10%以下のものを「良好な定着性を有する（○）」とし、5%以下のものを「非常に良好な定着性を有する（◎）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

(2) 耐ボイド性

印字サンプルの印字面を光学顕微鏡で観察し、僅かではあるがボイド（小さな白点）が認められたものを「許容可能な耐ボイド性を有する（△）」とし、ボイドが認められなかったものを「良好な耐ボイド性を有する（○）」とし、それ以外のものを「不良（×）」とした。

(3) トナーの粉碎性

トナーの調製時におけるトナーの粉碎性の善し悪しを、トナー粉碎時に発生する直径5 μ m以下のトナー微粉の量（平均の個数）で評価した。トナー微粉の数が平均で15%以下のものを「可（△）」、トナー微粉の数が平均で10%以下のものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

(4) プリンタ汚染性 (フラッシュ定着機のフィルタの目詰まり)

10万枚の連続印刷が完了した後、使用したフラッシュ定着機のフィルタの目詰まりの状態を目視により観察した。僅かではあるが目詰まりが認められたものを「可(△)」、少しの目詰まりもないものを「良好(○)」、それ以外のものを「不良(×)」とした。

第7表

トナー成分	入手先	トナー32 バインダ 樹脂1 87	トナー33 バインダ 樹脂2 87	トナー34 バインダ 樹脂3 87	トナー35 バインダ 樹脂4 87	トナー36 バインダ 樹脂5 87	トナー37 バインダ 樹脂6 87	トナー38 バインダ 樹脂7 87	トナー39 バインダ 樹脂8 87
バインダ樹脂	花王								
	花王								
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01(帯電制御剤)	オリエント化学	2	2	2	2	2	2	2	2
NP105(ポリプロピレン)	三井化学	1	1	1	1	1	1	1	1
カルナバワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	0	0	0
550P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
660P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
エステル(1)	日本油脂	0	0	0	0	0	0	0	0
現像剤		現像剤 32	現像剤 33	現像剤 34	現像剤 35	現像剤 36	現像剤 37	現像剤 38	現像剤 39
トナー濃度		4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
定着性	剥離性	○	○	△	○	△	△	◎	×
耐ポイド性		○	△	○	×	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	△	○	×	○	○	○
プリント汚染性(フィルムの目詰まり)		○	○	○	○	○	○	△	○

第7表 (続き)

トナー 成分	入手先	トナー40	トナー41	トナー42	トナー43	トナー44	トナー45	トナー46	トナー47
バイナリ樹脂	花王	バイナリ樹脂 8 85	バイナリ樹脂 8 77	バイナリ樹脂 9 87	バイナリ樹脂 9 20	バイナリ樹脂 10 87	バイナリ樹脂 11 87	バイナリ樹脂 12 87	バイナリ樹脂 13 87
	花王				バイナリ樹脂 8 67				
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (帯電制御剤)	ホリエント化学	2	2	2	2	2	2	2	2
NP105(ポリプロピレン)	三井化学	1	1	1	1	1	1	1	1
カルナワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	0	0	0
550P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
660P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	0
エステル(1)	日本油脂	2	10	0	0	0	0	0	0
現像剤		現像剤 40	現像剤 41	現像剤 42	現像剤 43	現像剤 44	現像剤 45	現像剤 46	現像剤 47
トナー 濃度		4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
定着性	剥離性	○	◎	◎	○	○	△	○	○
耐ボイド性		○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	○	○	○	○	○	○	○
プリンタ汚染性 (フィルタの目詰まり)		○	△	×	○	△	○	×	×

第7表 (続き)

トナー 成分	入手先	トナ-48	トナ-49	トナ-50	トナ-51	トナ-52	トナ-53	トナ-54	トナ-55
バインダ樹脂	花王	バインダ樹脂 6 85	バインダ樹脂 2 87.9	バインダ樹脂 2 83	バインダ樹脂 2 88	バインダ樹脂 2 78	バインダ樹脂 2 87	バインダ樹脂 2 87	バインダ樹脂 2 87
	花王								
#25(カーボン)	三菱化学	10	10	10	10	10	10	10	10
N-01 (帯電制御剤)	オリエント化学	2	2	2	2	2	2	2	2
NP105(ポリプロピレン)	三井化学	1	0.1	5	0	10	0	0	0
カルバワックス	加藤洋行	0	0	0	0	0	1	0	0
550P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	1	0
660P(ポリプロピレン)	三洋化成	0	0	0	0	0	0	0	1
エステル(1)	日本油脂	2	0	0	0	0	0	0	0
	現像剤	現像剤 48	現像剤 49	現像剤 50	現像剤 51	現像剤 52	現像剤 53	現像剤 54	現像剤 55
	トナー 濃度	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
定着性	剥離性	○	△	○	△	◎	◎	○	○
耐ポイド性		○	○	○	○	○	○	○	○
トナーの粉砕性		○	△	○	×	○	○	○	○
プリント汚染性 (フィルタの目詰まり)		○	○	△	○	×	×	△	×

例 1 1

連続印字試験：

前記例 8 で調製した現像剤 3 2、3 7 ～ 4 3 及び 4 6 の寿命特性を評価するため、下記の手順で連続印字試験を実施した。

それぞれの現像剤に対応するトナーを樹脂被覆キャリア 1 3 と混合し、トナー濃度 4 . 5 重量 % の現像剤を調製した。フラッシュ定着機を内蔵した高速プリンタ装置（品番 F 6 7 6 0 D、富士通製）を負帯電トナー用に改造した後、上記のようにして調製した現像剤のそれぞれを使用して普通紙に文書パターンを連続印刷した。プリンタ装置のプロセス速度は 1 2 0 0 mm / 秒であり、また、トナー消費量は約 1 kg / 時間であった。

それぞれの現像剤の印字試験において、下記の 5 項目の特性に関して評価を行った。得られた結果を下記の第 8 表に示す。

（1）現像剤の寿命

連続して印刷を行って、途中で現像剤の寿命がつきた枚数を記録した。単位は、万枚である。なお、現像剤の寿命がつきたことは、帯電変化が初期に対して 5 0 % 以上になった時をもって決定した。

（2）寿命の判定

現像剤の寿命がつきるまでの枚数の大小で寿命を判定した。現像剤の寿命が 1 5 0 万枚以上であるものを「優秀（◎）」、1 0 0 万枚以上であるものを「良好（○）」、それ以外のものを「不良（×）」とした。

（3）現像剤の寿命時の問題点

現像剤の寿命がつきるまで連続して印刷を行って、寿命時の印字濃度の状態やカブりの状態を観察し、記録した。

（4）現像剤の初期帯電量

現像剤の初期帯電量（ $\mu\text{C} / \text{g}$ ）を測定し、記録した。

(5) 現像剤の寿命時帯電量

現像剤の寿命時帯電量 ($\mu\text{C} / \text{g}$) を測定し、記録した。

第8表

現像剤	現像剤32	現像剤37	現像剤38	現像剤39	現像剤40	現像剤41	現像剤42	現像剤43	現像剤46
トナー濃度	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%
現像剤の寿命(万シート)	150万以上	150万以上	120万	150万以上	110万	60万	90万	150万以上	140万
寿命の判定	◎	◎	○	◎	○	×	×	◎	○
寿命時の問題点	-	-	好リ	-	好リ	好リ	好リ	-	好リ
初期帯電量(μC/g)	20	21	22	20	19	19	20	21	21
寿命時帯電量(μC/g)	18	18	13	17	10	9	10	17	13

上記した第 7 表及び第 8 表に記載の結果から理解されるように、本発明に従いポリエステル樹脂の分子中にエステル成分を導入した場合には、定着性や耐ボイド性の向上には非常に効果があるが、エステル成分を導入しない場合と比較して、寿命が短くなる傾向がある。この傾向は、エステル成分の分子量が小さいこと及びそれを導入した場合にポリエステル樹脂との相溶性が悪いことに原因して、トナー化の際に分散が困難なため、キャリアへのフィルミングが発生しているためであると考察される。そのため、ポリエステル樹脂中にエステル成分を添加（内添）した場合、長寿命化に効果があることが確認できる。これは、ポリエステル樹脂への相溶性が向上したことで、分散性が向上し、キャリアへのフィルミングの阻止に効果があったためであろう。

産業上の利用の可能性

以上に説明したように、本発明の電子写真用トナーは、優れたトナー定着強度を実現するとともに、フラッシュ定着に特有のボイドの発生や定着の際の発煙及び悪臭の発生を抑制することができ、トナー成分の昇華による装置の汚染や脱煙脱臭フィルタの目詰まりがなく、効率良く安定して製造でき、また、長期にわたって安定である。また、この電子写真用トナーは、特にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスに使用するのに最適である。本発明のトナーを使用すると、従来のトナーでフラッシュ定着の際に発生した発煙を防止することができるので、発煙に伴う悪臭等の不快感を排除し、フィルタ交換などの煩雑な作業をなくすることができる。

請 求 の 範 囲

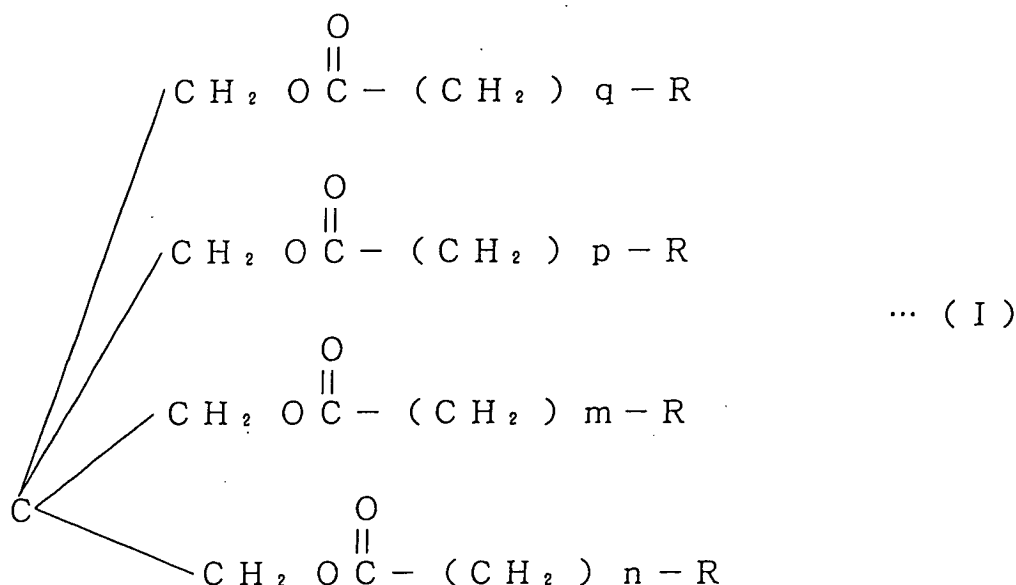
1. 転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、

ポリプロピレン樹脂、及び

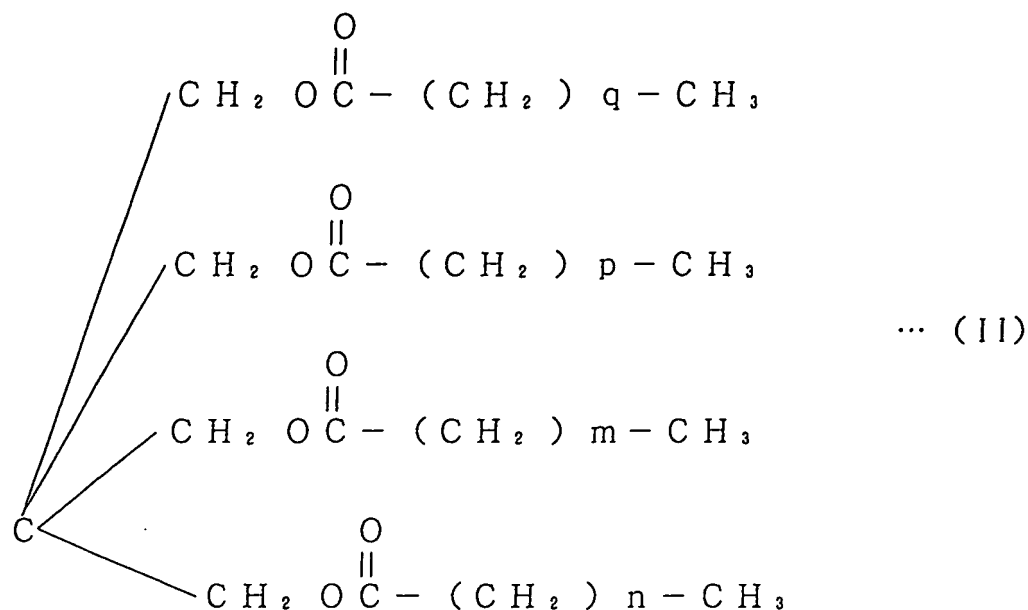
次式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂：



(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、16～22の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくはは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を含んでいることを特徴とする電子写真用トナー。

2. 前記エステル型構造の樹脂 (I) が、次式 (II)：



(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、前記定義に同じである)により表されかつ1, 350～1, 450の重量平均分子量を有していることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

3. 前記ポリプロピレン樹脂の数平均分子量が少なくとも5, 000以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

4. 前記エステル型構造の樹脂(I)は、質量分析による分子量分布において、1, 200～1, 500の範囲の分子量分布を有する成分を主体にして構成されていて、その範囲において1つのピークを有しており、そして、イオン化効率で、分子量1, 420～1, 430の成分が45%以上、かつ分子量1, 350以下の低分子量成分が10%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

5. 前記ポリエステル樹脂のクロロホルム不溶分が、トナーの全量を基準にして50～95重量%の量で含まれ、前記ポリプロピレン樹脂が、トナーの全量を基準にして0.1～5重量%の量で含ま

れ、そして前記エステル型構造の樹脂（I）が、トナーの全量を基準にして0.5～15重量%の量で含まれることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電子写真用トナー。

6. 画像露光による静電潜像の形成、静電潜像の現像による可視化、可視化された画像の記録媒体への転写及び転写された画像の定着の各工程を含む電子写真法により画像を形成する方法において、

前記静電潜像の現像工程において、請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の電子写真用トナーを含む現像剤を使用し、かつ

前記現像剤の使用により可視化されたトナー画像を前記記録媒体に転写した後に定着する工程において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用することを特徴とする画像形成方法。

7. 前記現像剤が2成分系現像剤であり、前記電子写真用トナーと組み合わせて、芯材の表面に樹脂コーティングを施したキャリアを含むことを特徴とする請求の範囲第6項に記載の画像形成方法。

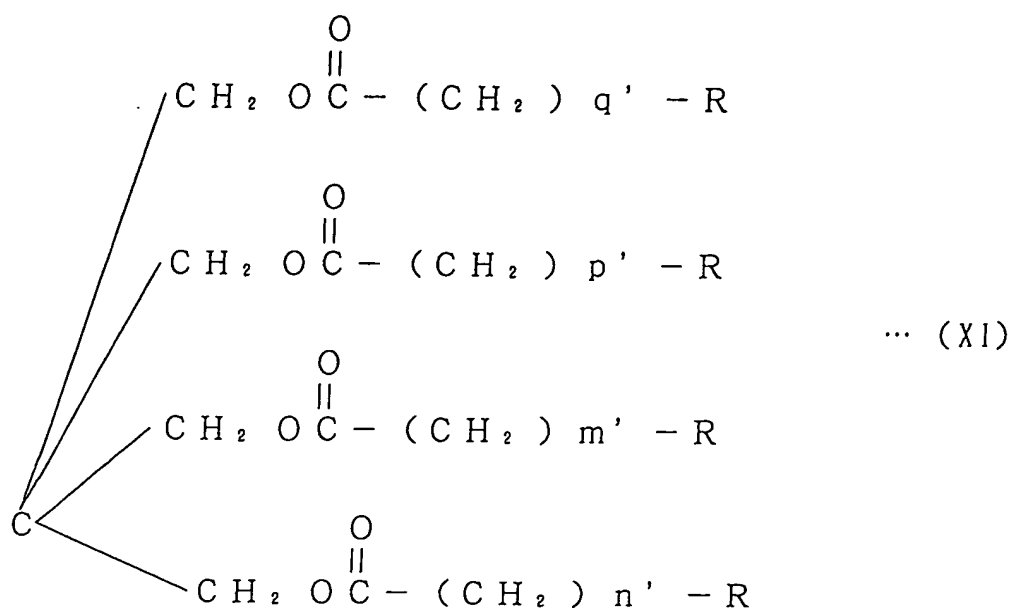
8. 前記樹脂コーティングを施したキャリアが、ドーブされたマンガン及び（又は）ドーブされたストロンチウムをキャリア芯材として有し、その表面にシリコン樹脂を主成分とするコート剤が被覆されていることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の画像形成方法。

9. 前記フラッシュ定着工程において、フラッシュ光の発光エネルギーが0.5～3.0 J/cm²でありかつ発光時間が500～3,000 μsであることを特徴とする請求の範囲第6項～第8項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

10. 転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、

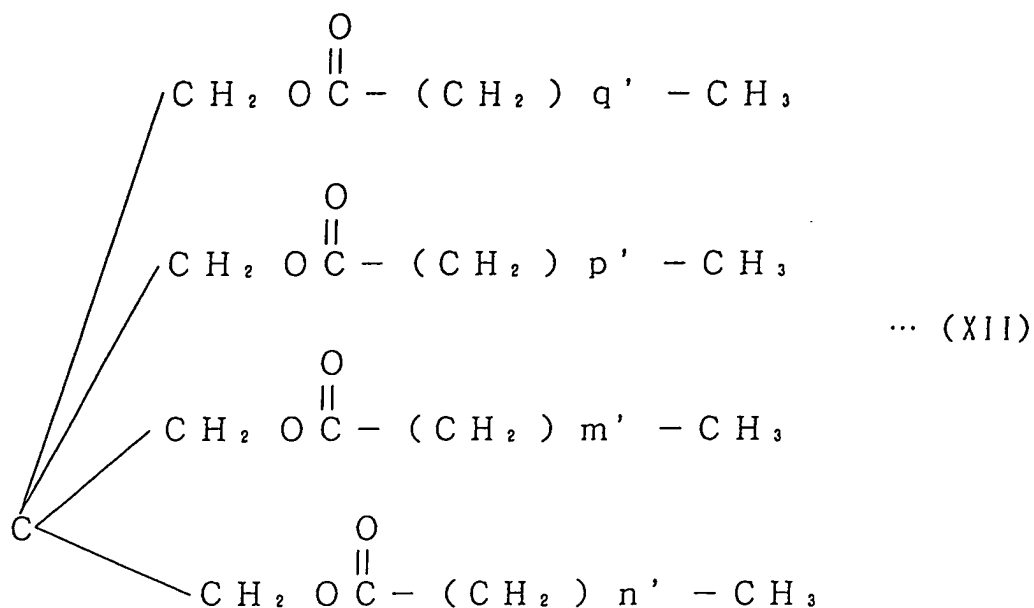
次式 (XI) により表されるエステル成分：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、16～30の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくはは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す) を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして、

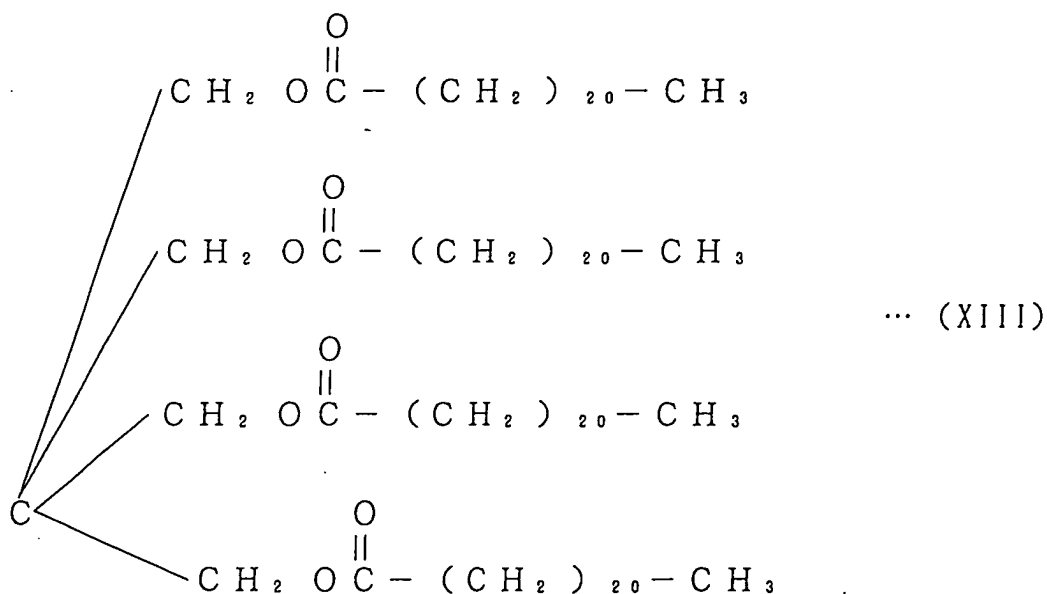
前記トナーが、必要に応じて、前式 (XI) により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナー。

11. 前記エステル成分 (XI) が、次式 (XII)：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、前記定義に同じである) により表されかつ 1, 200 ~ 2, 200 の重量平均分子量を有していることを特徴とする請求の範囲第 10 項に記載の電子写真用トナー。

12. 前記エステル成分 (XII) が、次式 (XIII) :



により表されることを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載の電子写真用トナー。

13. 前記エステル成分 (XI) が、前記ポリエステル樹脂の重合反応工程で導入されたものであることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電子写真用トナー。

14. 前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分 (XI) が、トナーの全量を基準にして、0.1～10重量%の量で含まれ、かつ前記クロロホルム不溶分が、トナーの全量を基準にして、3～20重量%の量で含まれることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電子写真用トナー。

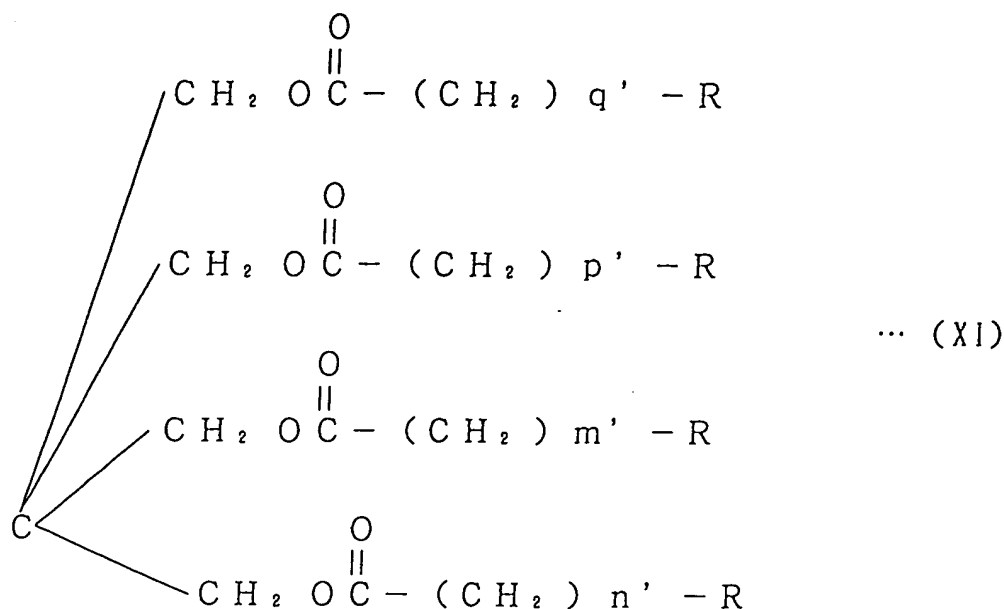
15. 前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分 (XI) が、質量分析による分子量分布において、1,200～2,200の範囲の分子量分布を有する成分を主体にして構成されていて、その範囲において少なくとも1つの最大ピークを有しており、そしてその最大ピークのイオン化率が全体の45%以上であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電子写真用トナー。

16. ポリプロピレン樹脂を、トナーの全量を基準にして0.1～5重量%の量で含むことを特徴とする請求の範囲第10項～第15項のいずれか1項に記載の電子写真用トナー。

17. 前記ポリプロピレン樹脂の数平均分子量が少なくとも5,000以上であることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の電子写真用トナー。

18. 転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、

前記バインダ樹脂が、次式 (XI) により表されるエステル成分：



(上式において、 p' 、 q' 、 m' 及び n' は、それぞれ、16～30の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっているもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくはは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)を含み、少なくともクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂でありかつ

前記ポリエステル樹脂において、前記エステル成分(XI)を10重量%以上の量で含有する樹脂が少なくとも含まれ、そして

前記トナーが、必要に応じて、前式(XI)により表されるエステル型構造の樹脂を含んでいることを特徴とする電子写真用トナー。

19. 画像露光による静電潜像の形成、静電潜像の現像による可視化、可視化された画像の記録媒体への転写及び転写された画像の定着の各工程を含む電子写真法により画像を形成する方法において

前記静電潜像の現像工程において、請求の範囲第10項～第18項のいずれか1項に記載の電子写真用トナーを含む現像剤を使用し、かつ

前記現像剤の使用により可視化されたトナー画像を前記記録媒体

に転写した後に定着する工程において、トナー定着方式として、フラッシュ定着方式を使用することを特徴とする画像形成方法。

20. 前記現像剤が2成分系現像剤であり、前記電子写真用トナーと組み合わせて、芯材の表面に樹脂コーティングを施したキャリアを含むことを特徴とする請求の範囲第19項に記載の画像形成方法。

21. 前記樹脂コーティングを施したキャリアが、ドーブされたマンガン及び（又は）ドーブされたストロンチウムをキャリア芯材として有し、その表面にシリコン樹脂を主成分とするコート剤が被覆されていることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の画像形成方法。

22. 前記フラッシュ定着工程において、フラッシュ光の発光エネルギーが $0.5 \sim 3.0 \text{ J/cm}^2$ でありかつ発光時間が $500 \sim 3,000 \mu\text{s}$ であることを特徴とする請求の範囲第19項～第21項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

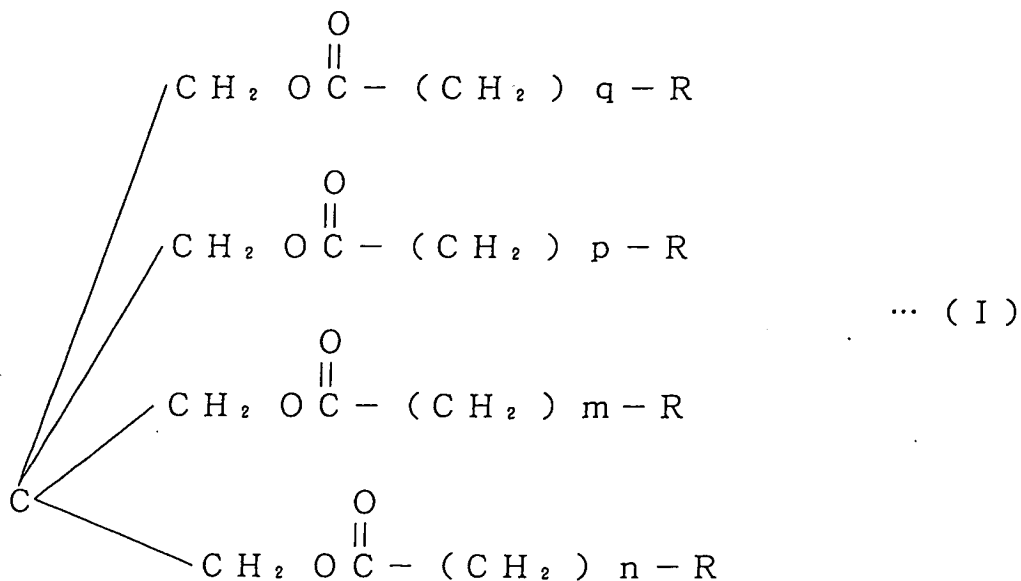
要 約 書

転写されたトナー像の定着にフラッシュ定着方式を採用した電子写真プロセスで使用するものであって、バインダ樹脂及び着色剤を含む電子写真用トナーにおいて、前記バインダ樹脂が、少なくとも一部にクロロホルム不溶分を有するポリエステル樹脂であり、そして

前記トナーが、

ポリプロピレン樹脂、及び

次式 (I) により表されるエステル型構造の樹脂：



(上式において、p、q、m及びnは、それぞれ、16～22の正の整数を表し、そしてRは、同一もしくは異なっていてもよく、それぞれ、水素原子を表すかもしくは1～4個の炭素原子を有する低級アルキル基を表す)

を含んでいる電子写真用トナー。トナーの定着強度を大幅に向上させることができるとともに、印字におけるボイドの発生や、定着の際の発煙及び悪臭の発生を抑制することができる。

Fig.1

